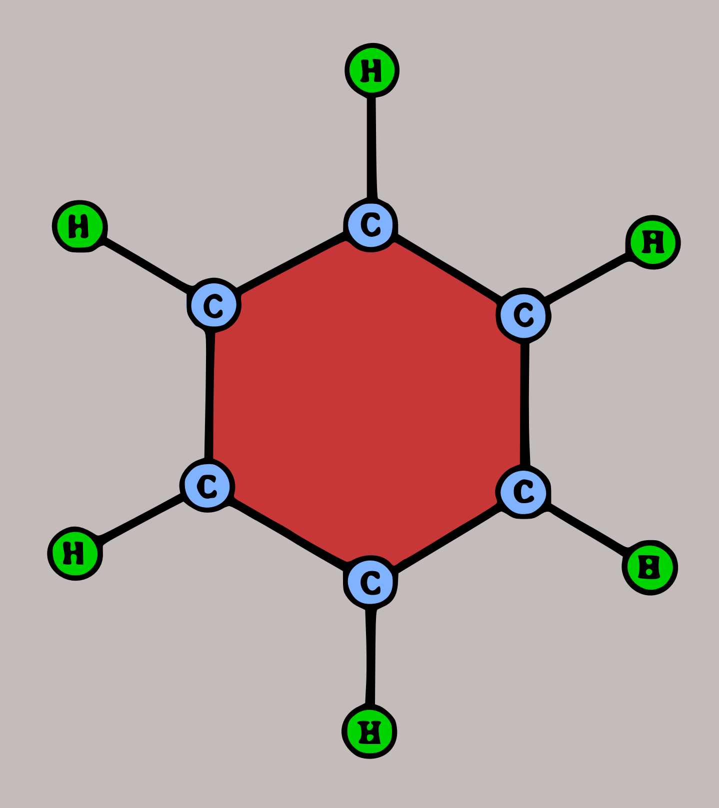
M. Volkenstein

CINÉTIQUE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

Н. ЭМАНУЭЛЬ и Д. КНОРРЕ

КУРС ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА

N. ÉMANUEL et D. KNORRE

CINÉTIQUE CHIMIQUE

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe
par A. ANISSIMOV

На французском языке

PRÉFACE

La cinétique chimique est l'étude de la réaction chimique, de son mécanisme et des lois présidant à son déroulement.

Le début des investigations systématiques ayant pour objet la vitesse des transformations chimiques date de la fin du XIX-ième siècle. A cette étape, les chercheurs ont énoncé les lois fondamentales régissant le déroulement des réactions chimiques simples et ont interprété ces lois en se guidant par la théorie cinétique moléculaire. Depuis lors, l'avènement de la mécanique quantique et de la physique statistique a permis le développement de la théorie des vitesses absolues des réactions, qui est à l'origine du calcul des vitesses des réactions simples (élémentaires) en partant des propriétés des particules réagissantes.

Parallèlement à ces progrès théoriques, le début du XX-ième siècle vit l'essor des recherches sur la cinétique des réactions complexes. Des méthodes d'analyse mathématique ont été mises au point pour un grand nombre de phénomènes chimiques complexes.

La cinétique chimique ne présente pas seulement un intérêt purement théorique, elle rend également de grands services dans de nombreux domaines pratiques. La connaissance de cette discipline offre la possibilité d'orienter vers tel ou tel produit une réaction réalisée à l'échelle industrielle, permet de fournir une solution heureuse aux problèmes d'intensification des processus technologiques, contribue à l'investigation des phénomènes de combustion et d'explosion ainsi que des phénomènes biologiques.

Ces dernières années on a vu paraître en U.R.S.S. et dans nombre d'autres pays plusieurs monographies traitant de la cinétique chimique. Toutefois, les ouvrages de caractère didactique sont encore peu nombreux en matière de cinétique chimique, le besoin d'un manuel traitant des principes modernes de cette science se faisant sentir tout particulièrement.

Le présent cours expose les fondements théoriques de la cinétique des réactions chimiques homogènes.

Une attention particulière est prêtée à la mise en relief du sens physique strict des phénomènes et principes envisagés, à l'exposition logique des notions, définitions et conclusions fondamentales. Le présent ouvrage ne fait pas, en règle générale, mention de conclusions préliminaires tirées par un auteur quelconque des résultats de ses recherches, si ces conclusions ne se sont pas imposées depuis.

Sous ce rapport, il pourrait paraître étrange, de premier abord, que nous avons laissé de côté certains axes de recherches « en vogue » en matière de cinétique, pleins d'attrait pour les étudiants et les jeunes chercheurs, à savoir la chimie des lasers, la chimie du plasma, les phénomènes chimiques intervenant dans les ondes de choc, pour n'en citer que ces quelques domaines de la science. Avec le temps, les principes fondamentaux régissant ces phénomènes, après avoir acquis leur forme canonique, occuperont indubitablement la place qu'ils méritent dans les manuels.

Toutes les théories fondamentales et toutes les méthodes de calcul employées en cinétique chimique et exposées dans le présent ouvrage sont illustrées par des exemples concrets.

Le premier chapitre du cours a pour objet les principaux types des particules intervenant dans les réactions chimiques.

Le lecteur trouvera ensuite une définition stricte des notions fondamentales de la cinétique chimique.

Un chapitre spécial est consacré à la classification des réactions chimiques élémentaires.

La cinétique des réactions des types simples et celle des réactions complexes sont présentées dans leur interprétation moderne, sans évoquer l'évolution des notions et définitions correspondantes. C'est ce qui permet au lecteur de trouver facilement des systèmes modèles analogues à ceux avec lesquels il s'est déjà familiarisé en pratique. De là, il obtient la possibilité de faciliter considérablement et de normaliser l'étude et l'interprétation des résultats de ses propres expériences. Les phénomènes d'induction chimique et de catalyse sont envisagés du point de vue cinétique, au sens strict du mot ; ils sont devenus, à l'heure actuelle, un champ d'investigations chimiques important, sinon principal, ainsi qu'un domaine d'applications pratiques nombreuses. Une attention considérable est prêtée à la catalyse par les ions métalliques et leurs complexes, dont l'étude et la mise en œuvre prennent un essor prodigieux ces dernières années. La cinétique des réactions en chaîne fait l'objet d'un chapitre distinct. Nous nous sommes efforcés à mettre en relief les caractères distinctifs majeurs des réactions en chaîne, à dégager les lois auxquelles obéissent ces réactions. L'assimilation des idées exposées rend compréhensibles les données expérimentales innombrables relatives aux réactions en chaîne et permet leur interprétation en s'inspirant des considérations générales.

Les questions de la cinétique des réactions opérées dans les conditions non isothermes, en particulier la théorie de l'explosion thermique, sont envisagées en conclusion. C'est un domaine autonome

de la cinétique chimique, qui présente un grand intérêt théorique et surtout pratique.

De cette manière, la *Cinétique chimique* est appelée à procurer au lecteur un outil indispensable pour rendre possible l'observation, l'interprétation correcte et la compréhension du monde immense des transformations chimiques s'effectuant au laboratoire, dans l'industrie et dans la nature.

Nous avons plaisir à remercier I. Skibida et V. Kourbatov du précieux concours qu'ils ont apporté à la rédaction du manuscrit du présent traité. Les divisions consacrées à la catalyse homogène ont été passées en revue avec V. Berdnikov et M. Vinnik. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Les auteurs

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPAUX TYPES DE PARTICULES INTERVENANT DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES

§ 1. Atome

Tout atome est constitué d'un noyau portant une charge positive et d'un certain nombre d'électrons caractéristique de l'élément considéré. C'est aux électrons qu'appartient le rôle déterminant dans les transformations chimiques, les noyaux atomiques ne subissant pratiquement aucune modification lors des réactions chimiques.

Le mouvement d'un électron ne peut être décrit par les termes de la mécanique classique, c.-à-d. par définition des fonctions $q_1(t)$, $q_2(t)$, $q_3(t)$ caractérisant la variation des coordonnées q_1, q_2, q_3 de l'électron avec le temps.

Aux termes de la mécanique quantique, il ne peut être question que de la probabilité de présence $d\omega$ d'un électron dans un certain volume dV de l'espace à coordonnées assumées q_1, q_2, q_3. La quantité $d\omega/dV = \rho(q_1, q_2, q_3)$ est appelée *densité de probabilité*. La fonction ρ déterminant l'état de l'électron dans l'atome n'est nettement différente de zéro que dans une certaine partie limitée de l'espace, située à proximité du noyau atomique. L'électron est en quelque sorte « étalé » dans cette zone à densité $\rho(q_1, q_2, q_3)$. Cette zone est appelée *nuage électronique*. Les configurations de certains nuages électroniques sont représentées fig. 1.

Le nuage électronique d'un atome peut avoir plusieurs configurations différentes bien définies et données par les différentes fonctions ρ. Les configurations éventuelles du nuage électronique d'un électron appartenant à un atome seront en principe calculées à l'aide de l'équation de Schrödinger *, équation fondamentale de la mécanique quantique. La solution de cette équation fournit un jeu de *fonctions d'onde* $\psi(q_1, q_2, q_3)$, lesquelles sont en rapport avec la

* La solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour l'atome d'hydrogène. Quant aux atomes plus complexes, les fonctions d'onde ne peuvent être trouvées que par solution numérique, cette opération étant liée, même s'il s'agit des atomes relativement simples, à des difficultés de calcul extrêmes.

fonction ρ par la relation

$$\rho(q_1, q_2, q_3) = |\psi(q_1, q_2, q_3)|^2$$

Les fonctions d'onde décrivant la distribution électronique dans l'atome sont fréquemment appelées *orbitales atomiques* (OA).

Afin de déterminer d'une façon univoque l'état d'un électron, il ne suffit pas d'en définir l'OA. L'électron possède un moment cinétique propre appelé *spin*, celui pouvant être différemment orienté

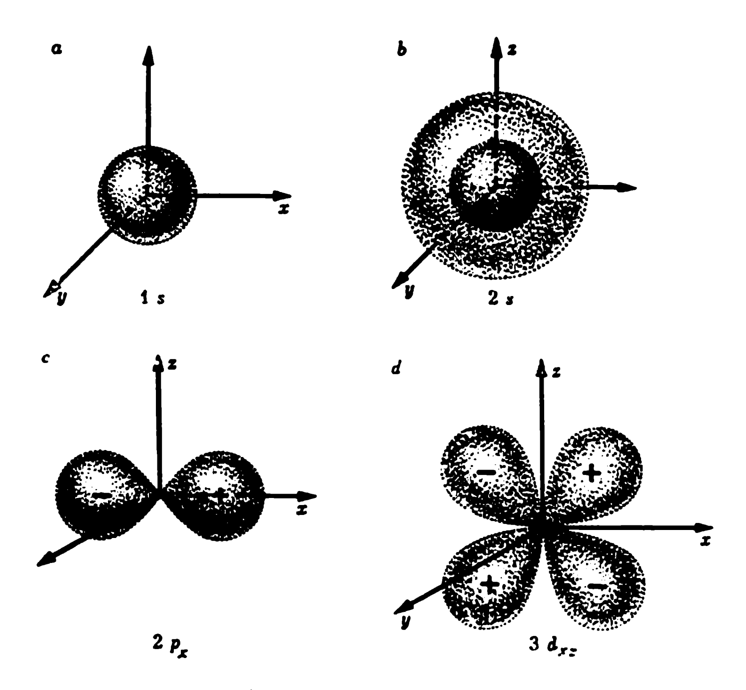


Fig. 1. Quelques orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène:
a — orbitale atomique 1*s*; *b* — orbitale atomique 2*s*; *c* — une des orbitales atomiques 2*p*; *d* — une des orbitales atomiques 3*d*

dans l'espace. Deux orientations différentes et indépendantes du spin sont seulement possibles, auxquelles on attribue deux valeurs du nombre quantique de spin : $m_s = -{}^1/_2$ et $m_s = +{}^1/_2$.

L'état d'un électron dans l'atome sera caractérisé d'une façon univoque, si l'on définit l'orbitale atomique de l'électron et le nombre quantique de spin.

Une des règles fondamentales de la mécanique quantique est ce qu'on appelle *principe d'exclusion de Pauli*. Selon le principe de Pauli, deux électrons ne peuvent se trouver dans un même état. En vertu de cette règle, une paire au maximum peut graviter suivant la même orbite. Deux électrons appartenant à une seule et même OA ont des spins opposés (antiparallèles) et s'appellent *électrons appariés*.

Si une orbitale atomique quelconque comporte un seul électron, il est appelé *électron impair* ou *célibataire.*

L'état énergétique d'un atome pluriélectronique est déterminé par les états des électrons constitutifs.

A chaque état de l'atome correspond une valeur déterminée de l'énergie interne (que l'on obtiendra en soustrayant à l'énergie de l'atome l'énergie cinétique de son mouvement). Les valeurs de l'énergie correspondant aux différents états de l'atome s'appellent *niveaux énergétiques de l'atome.* L'état caractérisé par la moindre énergie est appelé *état fondamental* ou *normal*; les autres états, *états excités.*

Il est admis de désigner les orbitales électroniques dans l'atome par trois nombres quantiques: *nombre quantique principal* ou *fondamental n*, *nombre quantique azimutal l* et *nombre quantique magnétique* ou *quantum magnétique* m_l. Ces nombres sont des entiers et satisfont aux inégalités suivantes:

$$n > 0; \quad 0 \leqslant l < n; \quad -l \leqslant m_l \leqslant l$$

A chaque combinaison des trois nombres quantiques n, l, m_l correspond une orbitale atomique déterminée, c.-à-d. une certaine fonction d'onde et une configuration déterminée du nuage électronique. C'est ainsi que pour l'atome d'hydrogène, à un jeu des valeurs des nombres quantiques $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ correspond une fonction d'onde

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

où r est la distance entre l'orbitale et le noyau; a_0, un paramètre ayant pour formule

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

h étant la constante de Planck; m, la masse de l'électron; e, la charge électronique (la fonction ψ ne dépend en l'occurrence que d'une seule des trois coordonnées sphériques déterminant la position de l'électron dans l'atome).

Lorsqu'on étudie les réactions chimiques, il s'agit la plupart du temps des orbitales atomiques ayant les valeurs du nombre quantique azimutal l égales à 0, 1, 2. Les états de l'électron dans l'atome, correspondant à ces valeurs de l, sont respectivement appelés *états s, p* et *d*. On fait habituellement précéder le symbole adopté pour le nombre quantique azimutal d'un chiffre désignant le nombre quantique principal et correspondant à l'orbitale atomique considérée. De cette manière, on désigne les orbitales par 1*s*, 2*s*, 2*p*, etc. La figure 1 représente les configurations des nuages électroniques des orbitales 1*s*, 2*s* et de l'une des orbitales 2*p* et 3*d* de l'atome d'hydrogène.

L'ensemble des orbitales correspondant à un nombre quantique principal donné est appelé *couche électronique.* La première couche de l'atome ne peut contenir que deux électrons 1*s*, la deuxième

couche, deux électrons $2s$ et six électrons $2p$ (ces derniers occupant deux à deux chacune des trois orbitales $2p$ correspondant aux valeurs de m_l égales à $-1, 0, 1$), et ainsi de suite. Si la couche électronique d'un atome est complétée à fond, les électrons de cette couche ne pourront intervenir dans les phénomènes chimiques. Pour cette raison, la structure de la couche électronique incomplète (la plus externe) revêt un intérêt primordial pour la chimie.

Les électrons formant la couche électronique périphérique sont appelés *électrons de valence*.

§ 2. Molécule

Nature de la liaison chimique moléculaire

Les molécules se présentent sous la forme d'associations d'atomes homo ou hétérogènes, qui sont aptes à une existence plus ou moins prolongée en revêtant l'aspect de corps chimiques individuels. Cette dernière faculté permet de distinguer les molécules d'avec les autres agrégats d'atomes tels que les ions qui, tout en étant dans certains cas assez stables, ne sont pourtant pas susceptibles de former, tels quels, une substance quelconque.

Les atomes constituant une molécule sont retenus par les forces des liaisons chimiques. L'établissement d'une liaison chimique résulte de l'interaction des électrons constituant les couches électroniques périphériques des atomes.

Le rapprochement des atomes a pour effet la mise en commun de leurs orbitales atomiques (OA) qui se transforment en orbitales moléculaires (OM). Deux OA donnent alors naissance à deux OM dont l'une est une orbitale liante et l'autre, une orbitale antiliante.

A l'électron se trouvant dans l'orbitale liante correspond un nuage électronique ayant une densité électronique plus grande dans l'espace internucléaire, la conséquence en étant que l'énergie d'interaction de l'électron avec les noyaux devient inférieure à celle que possédait ce même électron dans l'OA initiale où il n'interagissait qu'avec un seul noyau. De ce fait, la présence de l'électron dans l'OM liante entraîne un rapprochement des noyaux jusqu'à une certaine distance à laquelle son action liante se trouve équilibrée par la répulsion électrostatique des noyaux, qui va croissant au fur et à mesure de leur rapprochement. Il en résulte l'établissement d'une *liaison chimique* interatomique. Parmi les particules renfermant une liaison chimique, la plus simple est représentée par l'ion moléculaire H_2^+ dans lequel un électron gravitant selon l'orbitale liante interagit avec deux noyaux des atomes d'hydrogène (protons).

A l'électron se trouvant dans l'orbitale antiliante correspond un nuage électronique ayant une densité électronique moindre dans l'espace internucléaire, ce qui fait que l'énergie de cet électron est supérieure à celle de l'électron se trouvant dans l'OA, d'où l'accroissement de la répulsion électrostatique des noyaux lors du rapprochement de ceux-ci.

Selon le principe de Pauli, seulement deux électrons peuvent occuper une seule et même orbitale liante. Pour cette raison, la liaison chimique la plus forte s'établit en cas de rapprochement des atomes possédant en tout, dans deux OA, deux électrons au plus. C'est ce qui peut avoir lieu soit dans le cas où chacun des atomes avait dans son OA initiale un électron impair, soit dans le cas où l'un des atomes avait dans l'OA une paire d'électrons, alors que l'autre avait une orbitale incomplète. En cas de trois électrons l'un d'entre eux sera dans l'orbitale antiliante, de sorte qu'une liaison chimique forte ne se produira pas.

Une liaison chimique peut notamment se produire entre deux atomes H dont chacun possède un électron $1s$ impair

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$$

(les points désignent les électrons participant à l'établissement de la liaison chimique). Une liaison chimique du même type peut apparaître lors du rapprochement d'un ion hydrure H^-, ayant une paire d'électrons dans une orbitale $1s$ (ce qu'on appelle *doublet libre* ou *doublet non partagé*), et d'un proton H^+ ayant une orbitale $1s$ incomplète:

$$H^-: + H^+ \rightarrow H:H$$

Il s'ensuit que la liaison chimique se produit par suite de la mise en commun (passage dans les orbitales moléculaires) d'un seul ou de deux électrons par deux atomes qui se combinent. La liaison de ce genre a reçu le nom de *liaison covalente* ou *homopolaire*.

Le nombre de liaisons covalentes auxquelles peut donner naissance un atome considéré (covalence de l'atome) est ainsi déterminé par le nombre d'électrons célibataires. Par exemple, l'atome de carbone à l'état $2s2p^3$ possède quatre électrons célibataires, il est donc capable de fournir quatre liaisons covalentes. L'atome d'azote présente une configuration électronique de la couche la plus externe, répondant à la formule $2s^22p^3$ et contient trois électrons $2p$ impairs, il est donc un élément tricovalent. L'ion hydrogène positif possède à l'état $2s2p^3$ quatre électrons célibataires et peut former quatre liaisons covalentes (comme c'est le cas de l'ion NH_4^+).

L'orbitale moléculaire qui en résulte n'est symétrique qu'en cas d'union d'atomes homogènes portant des cortèges identiques. C'est ainsi que seront symétriques les orbitales moléculaires pour la liaison O—O dans la molécule d'oxygène ou pour la liaison C—C dans la molécule d'éthane. Dans les cas où la molécule n'est pas symétrique par rapport à la liaison considérée, le nuage électronique formé par les électrons participant à la liaison se trouve plus ou moins déplacé du côté de l'un des atomes (le « centre de gravité » des charges négatives se voit déplacer par rapport au « centre de gravité » des charges positives), d'où l'apparition d'un moment dipolaire de la liaison. Une telle liaison covalente est appelée *liaison polaire*.

Dans le cas extrême, le déplacement de l'OM peut être tellement considérable qu'elle se trouve entièrement à l'intérieur du champ de

l'un des atomes. Il est permis alors d'estimer que ledit atome capte l'électron célibataire de l'autre atome, ce qui a pour effet la formation de deux ions de signe contraire, qui sont retenus l'un près de l'autre par les forces d'attraction électrostatique. Une telle liaison est appelée liaison *ionique* ou *hétéropolaire.*

Dans certains cas, les OA qui donnent naissance à l'OM sont au nombre supérieur à deux. C'est ainsi que dans la molécule de benzène six électrons *p* gravitent suivant six orbitales moléculaires qui constituent un système unique et ne peuvent être considérées comme trois paires d'orbitales. C'est précisément ledit système composé de six électrons qui est responsable des propriétés « aromatiques» particulières du benzène et de ses dérivés. De tels systèmes d'orbitales moléculaires sont appelés *systèmes polycentriques.* Dans la molécule B_2H_6 six électrons de valence appartenant à deux atomes B et six électrons de valence appartenant à six atomes H assurent l'union de 8 atomes, c.-à-d. l'établissement de 7 liaisons.

Réactions homolytiques et hétérolytiques

Les transformations chimiques donnent lieu au réarrangement des liaisons chimiques, au remplacement de quelques liaisons par d'autres. Il s'ensuit que toute réaction chimique se présente comme un certain ensemble de processus de rupture et d'établissement de liaisons chimiques.

Quelquefois la réaction consiste seulement à rompre une liaison quelconque, comme c'est le cas de la dissociation d'une molécule H_2 fournissant deux atomes H. Toutefois, la plupart du temps il se produit à la fois la rupture de quelques liaisons et l'apparition de liaisons nouvelles, c.-à-d. le remplacement de certaines liaisons anciennes par des liaisons nouvelles. Exemple:

```
H\     /H                 H\      /H
H—C═C—H      ——→            C=C
--/---\--                 H/  +   \H
H·······Br
                              H—Br
```

Tant la rupture que la formation des liaisons diélectroniques peuven se dérouler par deux mécanismes différents.

La rupture d'un couplage diélectronique peut provoquer le passage des électrons dans les OA des atomes différents. On dit alors qu'il y a partage des deux électrons assurant la liaison. Tel est le cas de la décomposition d'une molécule d'hydrogène en deux atomes:

$$H \leftarrow\!:\!\rightarrow H \longrightarrow H\bullet + \bullet H$$

On conçoit aisément que le phénomène inverse d'établissement d'un couplage diélectronique est en l'occurrence accompagné de la formation d'un nouveau doublet électronique.

Les réactions chimiques donnant lieu au partage de certains doublets électroniques existants avec formation de nouveaux doublets sont appelées réactions homolytiques.

C'est ainsi que dans la réaction entre un atome d'hydrogène et une molécule de chlore

$$Cl:Cl + H\cdot \rightarrow Cl\cdot + H:Cl$$

il y a partage des deux électrons assurant la liaison des atomes de chlore et, simultanément, du fait de l'apparition chez les atomes de chlore d'électrons célibataires, un des atomes Cl obtient la possibilité de s'unir avec l'atome H pour former une nouvelle paire électronique.

La rupture de la liaison diélectronique peut pourtant se produire autrement, sans donner lieu au partage électronique, à savoir par passage des deux électrons dans l'OA de l'un des atomes. D'une façon correspondante, le processus inverse ne sera pas accompagné, lui non plus, de la formation de nouvelles paires électroniques mais s'effectuera par la mise en commun du doublet non partagé appartenant à l'un des atomes qui se combinent.

Les réactions chimiques dans lesquelles l'établissement et la rupture des liaisons diélectroniques se produisent sans donner lieu à la formation ni au partage de doublets électroniques sont appelées réactions hétérolytiques.

On peut citer à titre illustratif l'hydrolyse de l'iodure de méthyle:

$$CH_3:I + :OH^- \rightarrow CH_3:OH + :I^-$$

§ 3. Radicaux libres

Aptitudes réactionnelles des radicaux libres

Lorsqu'il s'agit des réactions homolytiques qui se déroulent avec partage des unes et formation des autres paires électroniques, on doit s'attendre à l'intervention de particules possédant des électrons célibataires.

A titre d'exemple de telles particules on peut citer les atomes libres d'un certain nombre d'éléments tels que H, N, O, halogènes, métaux alcalins. Ces atomes ont un électron *s* célibataire (cas de l'atome H et des atomes de métaux alcalins) ou un électron *p* célibataire (atomes d'halogènes), ou bien plusieurs électrons *p* impairs: deux (atome O) ou trois (atome N).

Un électron *p* célibataire peut également appartenir à un atome entrant dans la composition d'une particule polyatomique (une telle particule ne peut avoir un électron *s* célibataire, étant donné qu'un atome ne peut contenir plus d'un électron *s* non apparié et il sera mis en jeu lors de l'établissement de la première liaison chimique de l'atome). Les particules contenant des électrons *p* célibataires ont reçu le nom de *radicaux libres.*

Dans la règle, les radicaux libres ne peuvent exister longtemps (la durée de leur vie est mesurée par des fractions de seconde) et, par conséquent, ils ne sont pas des molécules, c.-à-d. des particules d'une substance stable quelconque. Ils ne sont que des fragments structuraux de molécules. Les radicaux libres sont doués, aussi bien que les *atomes libres*, d'une réactivité très riche. Ils entrent en collision pour se combiner deux à deux et fournir ainsi des molécules à la suite de la formation de paires électroniques par les électrons impairs (*recombinaison*).

En outre, les radicaux réagissent facilement avec d'autres molécules en leur arrachant des atomes ou groupes d'atomes. Exemple:

$$CH_4 + \dot{O}H \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$$

Enfin, ces particules interagissent avec les électrons célibataires présents, en règle générale, aux parois du vase réactionnel pour donner des liaisons chimiques avec le matériau du vase. De cette manière, elles se trouvent captées par les parois.

Nombre de composés des éléments de transition contiennent des électrons impairs. Ce sont en l'occurrence des électrons *d* dont la tendance à former de paires électroniques n'est qu'assez faiblement prononcée. De telles particules sont assez stables et l'on ne les classe pas d'ordinaire dans la catégorie des radicaux libres.

Il convient de noter que parmi les composés contenant des électrons *p* impairs il y en a aussi des corps assez stables. Parmi ceux-ci on notera tout d'abord les molécules renfermant un nombre impair d'électrons telles que NO (15 électrons), NO_2 (23 électrons), ClO_2 (33 électrons) qui ont chacune un électron *p* impair, et la molécule O_2 contenant deux électrons *p* impairs.

Relativement stables sont également les particules contenant un électron *p* impair gravitant autour des atomes liés par un système de liaisons multiples conjuguées. Ce phénomène s'explique par le fait que l'électron *p* libre et les électrons *p* appartenant au système de liaisons conjuguées forment un système commun d'orbitales π. L'électron impair (valence libre) n'est pas alors localisé sur un atome mais se trouve dans telle ou telle mesure dispersé (délocalisé) sur le radical libre. C'est ainsi que dans le cas le plus simple du radical allyle résultant de l'arrachement d'un atome H au méthyle du propylène on voit apparaître un système composé de trois électrons *p* conjugués, la valence libre étant répartie uniformément sur les deux atomes de carbone terminaux:

$$H_2\dot{C}{\cdots}CH{\cdots}\dot{C}H_2$$

Par suite de la délocalisation de l'électron impair, le radical allyle manifeste une aptitude réactionnelle bien moindre que le radical

n-propyle à valence libre localisée:

$$-\dot{C}H_2-CH_2-CH_3$$

Dans certains cas la délocalisation de la valence libre peut être si forte que la recombinaison des radicaux libres deviendra dans un degré appréciable une réaction réversible. Ainsi, on observe la présence en solution, en équilibre vis-à-vis de l'hexaphényléthane résultant de la recombinaison des radicaux triphénylméthyles, une proportion considérable de triphénylméthyles libres

$$2(C_6H_5)_3\dot{C} \rightleftarrows (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$$

La faible réactivité de ces radicaux libres est due à la conjugaison de l'électron p impair avec 18 électrons p appartenant aux trois cycles aromatiques, ce qui a pour effet une délocalisation appréciable de l'électron libre.

Les radicaux libres peuvent en outre se montrer stables dans les cas où l'atome possédant un électron célibataire est fortement blindé des substituants quelconques entrant dans la composition du radical libre et servant « d'écran ». Les radicaux libres ne peuvent alors se rapprocher à une distance suffisante pour qu'une liaison covalente apparaisse entre eux, et leur recombinaison en devient irréalisable. A titre d'exemple d'un tel radical libre existant sous la forme d'un corps chimique stable, on peut citer le diphénylpicrylhydrazyle

O_2N — N—$\dot{N}$— — NO_2 — O_2N — OH

Formation des radicaux libres

Les radicaux libres stables du type triphénylméthyle et diphénylpicrylhydrazyle ont joué un rôle important dans les études de certaines propriétés physiques et chimiques des radicaux libres.

Toutefois, dans les phénomènes chimiques interviennent la plupart du temps des radicaux libres labiles (peu stables), très actifs, dans lesquels l'électron impair est localisé sur un atome quelconque et n'est pas bloqué stériquement.

De tels radicaux libres peuvent se former par rupture de liaisons à partir de molécules stables. La rupture homolytique d'une liaison à l'intérieur d'une molécule requiert la mise en jeu d'une énergie s'élevant à plusieurs dizaines de kilocalories par mole. Le *Tableau 1* présente les valeurs de l'énergie de rupture des liaisons dans certaines

Tableau 1

Energie de rupture des liaisons dans certaines molécules (kcal/mole)

Molécule	Liaison	Energie de rupture de la liaison (kcal/mole)	Molécule	Liaison	Energie de rupture de la liaison (kcal/mole)
H_2	H—H	103	*iso*-C_4H_{10}	$H-C(CH_3)_3$	93
N_2	$N\equiv N$	225	C_3H_6	$H-CH_2CH=CH_2$	77
O_2	O=O	117,9			
F_2	F—F	37	C_6H_6	$H-C_6H_5$	102
Cl_2	Cl—Cl	57	$C_6H_5CH_3$	$H-CH_2C_6H_5$	83
Br_2	Br—Br	45,4	CH_3NH_2	H_3C-NH_2	80
I_2	I—I	35,5	H_2O_2	H—OOH	95,5
HF	H—F	135	H_2O_2	HO—OH	49,6
HCl	H—Cl	102,2	$(CH_3)_3COOH$	$(CH_3)_3CO-OH$	39
HBr	H—Br	86,7	$CH_3-C(=O)-O-O-C(=O)-CH_3$	$CH_3CO-OCCH_3$ (C=O, C=O)	30
HI	H—I	70,4			
H_2O	H—OH	116			
NH_3	$H-NH_2$	102			
CH_4	$H-CH_3$	101			
C_2H_6	$H-C_2H_5$	98			
C_2H_6	CH_3-CH_3	83			
C_3H_8	$H-CH_2CH_2CH_3$	100			
C_3H_8	$H-CH(CH_3)_2$	94			

molécules. Dans la plupart des cas, l'énergie de rupture des liaisons est égale à 50 à 120 kcal/mole. La décomposition de ces molécules en radicaux libres ne peut s'effectuer à une vitesse appréciable qu'aux hautes températures. La formation des radicaux libres par dégradation des molécules aux températures inférieures à 300-400 °C n'aura lieu que dans des cas isolés, lorsque l'énergie de rupture de la liaison est peu élevée.

Il ressort des données résumées au *Tableau 1* que certains types de liaison (I—I, F—F, O—O) sont relativement faibles. Par exemple, la formation à partir de l'eau d'un radical libre $\dot{O}H$ avec rupture de la liaison H—OH nécessite la mise en jeu d'une énergie de 116 kcal/mole, la formation de ce même radical libre à partir du peroxyde d'hydrogène avec coupure de la liaison HO—OH exige 49,6 kcal/mole, alors que s'il s'obtient à partir de l'hydroxyperoxyde de terbutyle avec scission de la liaison $(CH_3)_3CO-OH$, l'apport d'énergie requis est égal à 39 kcal/mole.

Dans certains cas, la dépense d'énergie pour la rupture d'une liaison chimique peut être en partie compensée par le gain d'énergie résultant de l'établissement simultané d'une nouvelle liaison avec un des produits de décomposition.

C'est ainsi que l'azométhane subit une décomposition relativement facile qui donne deux méthyles

$$CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow 2\dot{C}H_3+N_2$$

étant donné que la dépense d'énergie pour la coupure des deux liaisons C—N est en partie compensée du fait de l'apparition simultanée d'une liaison supplémentaire N—N. La conséquence en est que la formation de deux radicaux libres $\dot{C}H_3$ ne demande que 46 kcal/mole, alors que la formation de $\dot{C}H_3$ à partir de la méthylamine en requiert 80.

Des radicaux libres peuvent parfois se former dans les réactions intervenant entre deux molécules. Ce processus se montre parfois plus avantageux au point de vue énergétique que la rupture directe des liaisons dans les molécules, car l'énergie absorbée pour la coupure d'une ou deux liaisons chimiques est en partie compensée par le gain d'énergie résultant de la formation d'une nouvelle liaison chimique. Par exemple, la formation des méthyles dans la réaction:

$$CH_4+O_2 \rightarrow \dot{C}H_3+H\dot{O}_2$$

nécessite une énergie égale à 54 kcal/mole, c.-à-d. de 47 kcal/mole moindre que celle requise pour la décomposition directe de la molécule de méthane, qui a pour siège la liaison C—H. Cette différence s'explique par le fait que, simultanément avec la rupture de la liaison C—H nécessitant la mise en jeu d'une énergie égale à 101 kcal/mole, on voit apparaître une liaison $H-O_2$ dont l'énergie se chiffre par 47 kcal/mole.

Des radicaux libres se forment facilement dans les réactions mettant en jeu des composés de métaux de transition qui, en règle générale, sont déjà porteurs d'électrons impairs.

Par exemple, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, ayant pour siège la liaison O—O et fournissant deux radicaux libres, requiert une dépense d'énergie égale à 48 kcal/mole. Si cette réaction est effectuée en présence d'ions Fe^{2+}, ces derniers peuvent simultanément perdre un des électrons *d* au profit des hydroxyles libres formés, et la réaction conduit aux ions OH^- à valence saturée. Il en résulte un nouveau doublet électronique, ce qui a pour effet un dégagement d'énergie de l'ordre de 50 kcal/mole. De ce fait, la dépense d'énergie pour la brisure de la liaison O—O est complètement compensée. C'est pourquoi la réaction

$$Fe^{2+}+HO:OH \rightarrow H\dot{O}+FeOH^{2+}$$

se déroule violemment dès 0 °C dans les conditions où les solutions de peroxyde d'hydrogène sont suffisamment stables.

Enfin, si la décomposition de la molécule intervient à la surface du vase réactionnel, l'énergie absorbée pour la coupure de la liaison chimique peut être en partie compensée par la libération d'énergie résultant de la fixation de l'un des radicaux libres formés par une valence libre appartenant à la surface solide.

Tous les modes énumérés de formation de radicaux libres se classent parmi les phénomènes thermiques, c.-à-d. les phénomènes qui s'effectuent grâce à l'énergie de l'agitation thermique. En plus, des radicaux libres peuvent apparaître sous l'action de la lumière et des radiations pénétrantes (ionisantes).

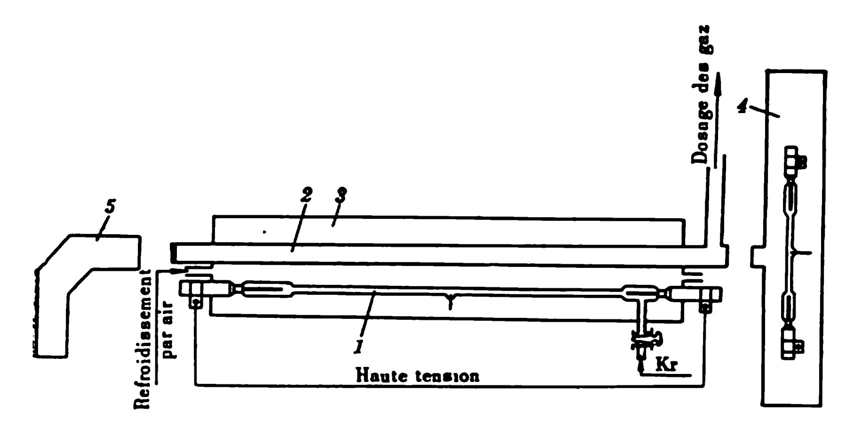


Fig. 2. Installation pour la photolyse-éclair:
1 — lampe pulsée à éclair électronique; 2 — vase réactionnel; 3 — réflecteur cylindrique; 4 — lampe pulsée pour la mesure du spectre; 5 — spectrographe

Sous l'effet de la lumière d'une longueur d'onde déterminée, les molécules passent à l'état excité. L'énergie d'excitation qui se chiffre par des dizaines de kilocalories par mole en cas d'absorption des quanta de la lumière visible et ultraviolette peut être mise en jeu pour la rupture d'une telle ou telle liaison chimique dans la molécule. C'est ainsi que l'acétone soumise à l'action de la lumière ayant une longueur d'onde de 2 000 Å se décompose pour donner des radicaux libres $\dot{C}H_3$ et $\dot{C}OCH_3$:

$$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}OCH_3$$

Ces derniers temps, lorsqu'il s'agit de l'obtention de quantités importantes de radicaux libres, on fait couramment appel à la méthode de *photolyse-éclair*, dans laquelle on crée à l'aide d'une décharge électrique de forte intensité une puissante impulsion lumineuse attaquant telle ou telle substance et provoquant la décomposition simultanée d'une grande quantité de molécules. Le schéma de principe de l'installation pour la photolyse-éclair est représenté fig. 2.

L'absorption par la substance d'un quantum X (pour la longueur d'onde comprise entre 0,1 et 20 Å) ou d'un quantum γ (pour la longueur d'onde allant de 10^{-4} à 10^{-1} Å) donne naissance à des corpuscules possédant un énorme excédent d'énergie qui dépasse de centaines et milliers de fois l'énergie des liaisons chimiques. Cette énergie est essentiellement dépensée pour l'ionisation des molécules de la

substance et pour l'excitation de leurs couches électroniques périphériques. L'absorption d'un seul quantum de radiation ionisante donne naissance à une grande quantité de paires d'ions et de molécules excitées. Ces deux genres de particules subissent des transformations variées provoquant, en particulier, la rupture de liaisons chimiques et la formation de radicaux et atomes libres.

Des phénomènes semblables ont également lieu en cas où une substance est traversée par les corpuscules α et β. Si l'on suit la trace d'un tel corpuscule au sein de la substance, on rencontrera un grand nombre d'ions et de molécules excitées donnant ensuite des radicaux libres. Par exemple, si l'hydrogène subit l'action d'une radiation ionisante, les processus suivants sont déclenchés:

$$H_2 \rightsquigarrow (H_2)^* \longrightarrow 2\dot{H}$$

$$H_2 \rightsquigarrow H_2^+ + e^- \longrightarrow \dot{H} + H^+ + e^-$$

(la flèche $\rightsquigarrow$ désigne un processus intervenant sous l'action d'une radiation pénétrante).

Des atomes libres et des radicaux libres peuvent se former en proportions considérables, lorsque certains corps subissent l'action d'une décharge électrique. C'est ainsi que la décharge opérée au sein de la vapeur d'eau fournit les atomes $\dot{H}$, $\dot{O}$ et, dans une moindre mesure, les radicaux libres $\dot{O}H$. Il découle de ce qui vient d'être dit que dans toute une gamme de systèmes chimiques la formation de quantités considérables de radicaux libres est possible même aux températures modérées.

Avec l'élévation de température la formation de radicaux libres se trouve facilitée, si bien qu'au cours des processus se déroulant aux hautes températures, surtout dans la combustion des gaz, on observe parfois de fortes concentrations de radicaux libres. Dans les flammes la concentration de radicaux libres peut s'élever à plusieurs p. cent et même à des dizaines de p. cent par rapport à la masse totale de la substance. Pour cette raison, certaines flammes peuvent être utilisées comme sources de radicaux libres.

Régénération de la valence libre dans les réactions entre les radicaux libres et les particules à valence saturée (principe de la persistance de la valence libre)

Dans certains cas, la formation de radicaux libres, ne serait-ce qu'en faible proportion, exerce une influence peu négligeable sur le déroulement du processus chimique. Ce phénomène s'explique par le fait que la valence libre ne peut disparaître à la suite de la réaction

entre un radical libre et une molécule (c'est ce qu'on appelle *principe de la persistance de la valence libre*).

En effet, le système « molécule + radical » possède en tout un nombre impair d'électrons, de sorte que toute particule résultant de leur interaction aura nécessairement un nombre impair d'électrons, autrement dit elle possédera une valence libre (il s'agit, bien sûr, des molécules dont les atomes n'ont pas de couches *d* incomplètes). Il s'ensuit que si un radical libre prend naissance dans un système, il ne disparaîtra autrement qu'étant capté par les parois du vase réactionnel ou rencontrant un autre radical libre. Etant donné que les radicaux libres ne sont présents ordinairement qu'en faibles concentrations dans le système qui est le siège de la réaction, la probabilité de leur rencontre ou de leur réaction avec les parois du vase est relativement peu élevée. La collision et l'interaction du radical libre avec une molécule de l'un des corps réagissants sont de beaucoup plus probables. Cette interaction fournit à nouveau un radical libre qui peut entrer en réaction avec une nouvelle molécule, et ainsi de suite. En d'autres termes, un seul radical libre est capable de déclencher une longue chaîne de transformations. On assiste alors à un phénomène dit *réaction en chaîne*.

Méthodes d'étude des radicaux libres

Les plus anciennes méthodes employées pour l'identification et l'étude des radicaux libres étaient les méthodes chimiques, parmi lesquelles la *méthode des accepteurs* a trouvé les applications les plus étendues. En tant qu'accepteurs on utilise des corps spéciaux susceptibles d'entrer en réaction avec les radicaux libres pour donner des produits détectables par les méthodes classiques.

Un des premiers exemples d'application de cette méthode à l'étude des radicaux libres est la mise au point de la *méthode* dite *des miroirs de Paneth*, fondée sur la faculté des alcoyles libres de réagir avec des métaux (Pb, Sb) pour donner des composés organométalliques. D'après la disparition de minces films métalliques (miroirs) dans un tube parcouru par le mélange à analyser (fig. 3) on peut juger de la présence de radicaux libres dans ledit mélange, alors que la structure des alcoyles de métal formés peut renseigner sur la nature des radicaux libres. C'est ainsi que la disparition du miroir de plomb et l'apparition de $Pb(CH_3)_2$ dans le récipient collecteur témoigne que le mélange que l'on fait passer sur le miroir contient les radicaux libres $\dot{C}H_3$.

Afin de détecter les radicaux libres résultant de la réaction, on peut recourir au deutérium moléculaire. Autant que l'on sache, ni l'acétone ni les produits de photolyse de celle-ci (CH_4, C_2H_6) ne peuvent échanger leurs atomes d'hydrogène contre le deutérium aux températures modérées et en présence de deutérium moléculaire. D'autre part, si la photolyse de l'acétone est opérée en présence de deutérium

moléculaire, on décèle le deutérométhane CH_3D parmi les produits de la réaction. La formation de CH_3D implique nécessairement l'apparition dans le système, au cours de la photolyse, des radicaux libres $\dot{C}H_3$ capables d'arracher un atome D à la molécule de deutérium

$$\dot{C}H_3 + D_2 \rightarrow CH_3D + \dot{D}$$

Pour doser les radicaux libres à haute réactivité, on peut également mettre en œuvre des composés qui, en réagissant sur les radicaux libres, fournissent des radicaux libres peu actifs, qui ne sont

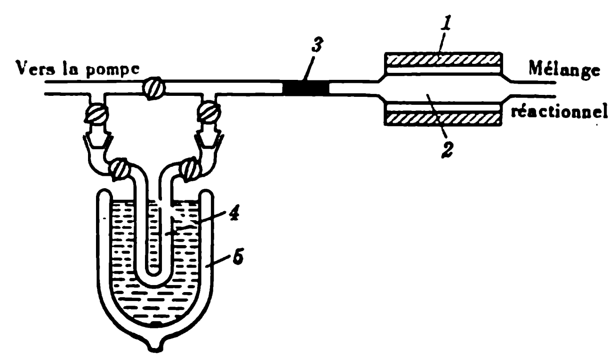


Fig. 3. Schéma d'une installation pour la détection des radicaux libres selon la méthode de Paneth:

1 — thermostat; 2 — vase réactionnel; 3 — miroir métallique; 4 — piège pour la congélation des alcoyles de métal; 5 — vase Dewar contenant de l'azote liquide

susceptibles que de recombiner entre eux. Un des accepteurs les plus couramment utilisés est le toluène. L'énergie de la liaison C—H renfermée dans le méthyle du toluène est relativement peu importante (82 kcal/mole), aussi ce dernier cède-t-il facilement un atome H au radical libre doué d'une aptitude réactionnelle plus grande:

$$R + C_6H_5CH_3 \rightarrow RH + C_6H_5\dot{C}H_2$$

C'est pourquoi, si le toluène est présent dans un système donnant naissance aux radicaux $\dot{R}$, on y voit apparaître des radicaux $C_6H_5\dot{C}H_2$ qui se recombinent ultérieurement comme suit

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + C_6H_5\dot{C}H_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$$

pour donner une molécule de dibenzyle. La formation de dibenzyle en présence de toluène témoigne donc que cette réaction fait intervenir des radicaux libres réactifs. D'après la quantité du dibenzyle formé on peut juger de la proportion des radicaux libres. Cette méthode est connue sous le nom de *méthode au toluène de Schwarz*.

A l'heure actuelle, ce sont les méthodes physiques qui s'imposent de plus en plus dans les recherches sur les radicaux libres.

Les méthodes optiques ont joué un rôle important dans l'étude des radicaux simples, surtout diatomiques. Toutefois, récemment encore elles permettaient seulement de détecter les radicaux libres soit dans les flammes (notamment le radical $\dot{O}H$ intervenant dans la combustion de l'hydrogène), soit dans les cas où les radicaux sont relativement peu actifs (tels que le radical libre SO résultant de la combustion lente du sulfure d'hydrogène).

La mise en œuvre de la photolyse-éclair a offert la possibilité d'obtenir des radicaux libres en concentrations suffisamment élevées et d'étudier leur structure et leurs transformations à l'aide des méthodes spectrales.

Ces derniers temps, un procédé d'obtention des radicaux libres en fortes concentrations par leur congélation aux températures très basses, lorsque les processus de recombinaison sont entravés, prend une extension de plus en plus large. Dans ce procédé, les radicaux libres formés dans une flamme ou résultant d'une décharge électrique sont soumis à un refroidissement rapide aux températures très basses (allant jusqu'aux températures de l'hydrogène liquide ou de l'hélium liquide) ou bien on expose les échantillons congelés à l'action de la lumière ou d'une radiation ionisante. Toutefois, on se trouve dans l'obligation de renoncer, en règle générale, à l'emploi des méthodes optiques en vue d'étudier le comportement des radicaux libres au cours des transformations chimiques, étant donné que la sensibilité de ces méthodes ne dépasse pas 10^{-5} à 10^{-6} mole/l.

La spectroscopie de masse a trouvé quelques applications dans l'étude des radicaux libres intervenant dans les réactions chimiques.

La figure 4 représente le schéma de principe d'un *spectromètre de masse radicalaire*. On fait cheminer du réacteur *1* vers la source *2* d'ions une faible quantité du gaz à analyser, qui contient les radicaux libres $\dot{R}$ et les molécules RX et que l'on a fait passer sous la forme d'un faisceau moléculaire dans lequel les collisions entre les particules ne se produisent pas. Dans la source d'ions le faisceau moléculaire rencontre un faisceau d'électrons émis par la cathode *3* incandescente, ces électrons ionisant les radicaux libres:

$$\dot{R} + e^- \rightarrow R^+ + 2e^-$$

ou bien un faisceau d'ions A^+ avec lesquels les radicaux entrent dans une réaction d'échange de charge des ions:

$$\dot{R} + A^+ \rightarrow R^+ + \dot{A}$$

L'énergie des électrons ou des ions est choisie d'une façon telle que les ions R^+ ne puissent se former à partir des molécules RX renfermant les radicaux R, c.-à-d. qu'il n'y ait pas de réactions

$$RX + e^- \rightarrow R^+ + X + 2e^-$$
$$RX + A^+ \rightarrow R^+ + X + A$$

celles-ci exigeant une énergie supplémentaire pour rompre la liaison R—X.

Le faisceau issu de la source d'ions et contenant les ions R^+ s'introduit dans le champ de l'analyseur magnétique *4*. Il y a alors déviation à un certain angle des ions R^+ dans le champ magnétique, cette déviation étant tributaire du rapport entre la charge et la masse. Le nombre des ions est enregistré à l'aide du multiplicateur d'émission secondaire *5*. Le petit analyseur magnétique *6* sert à isoler le faisceau d'ions A^+.

La *méthode de résonance paramagnétique électronique* (RPE) est devenue ces derniers temps la plus prometteuse et la plus couramment employée pour les recherches en matière de radicaux libres.

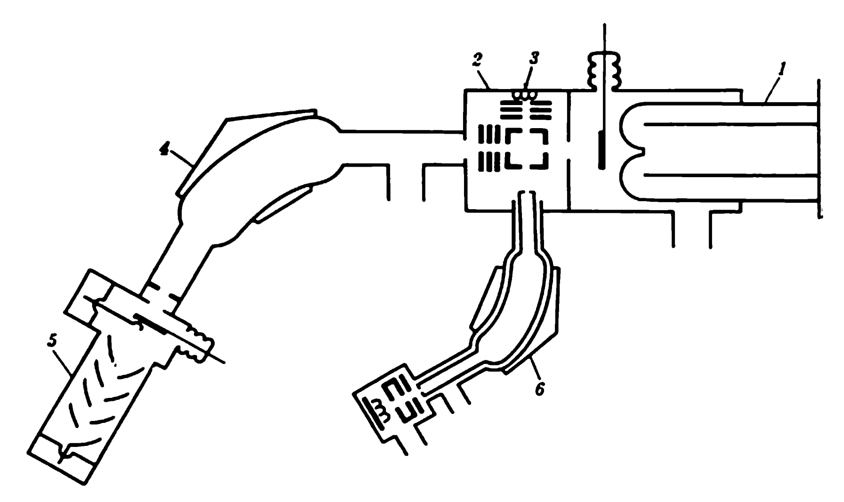


Fig. 4. Schéma de principe d'un spectromètre de masse radicalaire: *1* - réacteur; *2* — source d'ions; *3* — cathode; *4* — analyseur magnétique; *5* — multiplicateur d'émission secondaire; *6* — petit analyseur magnétique

Cette méthode est basée sur la mise à profit d'une propriété commune à tous les radicaux libres et qui les distingue d'avec les molécules à valence saturée: ils possèdent le spin non nul.

Dans un champ magnétique le niveau énergétique d'un électron impair se voit dédoubler en deux sous-niveaux (*effet Zeeman*). Ces sous-niveaux correspondent aux orientations différentes du spin de l'électron. La différence des énergies de ces deux états est égale à $g\beta H_0$, où H_0 est l'intensité du champ magnétique continu β, le magnéton de Bohr, g, le facteur de dédoublement spectroscopique (ou facteur Landé) qui est égal à 2,0023 pour l'électron libre.

Dans un système thermodynamiquement équilibré la répartition des électrons entre les niveaux énergétiques (population des niveaux) est donnée par la formule de Boltzmann

$$n_1/n_2 = \exp(-g\beta H_0/kT)$$

Ici n_1 est le nombre des électrons à l'état énergétique supérieur, n_2, le nombre des électrons à l'état énergétique inférieur, k, la constante de Boltzmann. Si un tel système de spins orientés est attaqué par une radioémission ayant une fréquence satisfaisant à la condition de la résonance $h\nu = g\beta H_0$, il en résultera des passages induits d'un niveau à l'autre *.

Les passages du niveau inférieur au niveau supérieur et vice versa sont équiprobables. Le nombre des passages est proportionnel à la population du niveau correspondant. Conformément à la distribution de Boltzmann, $n_2 > n_1$, aussi les transitions qui s'effectuent avec absorption d'énergie sont-elles plus fréquentes que les transitions

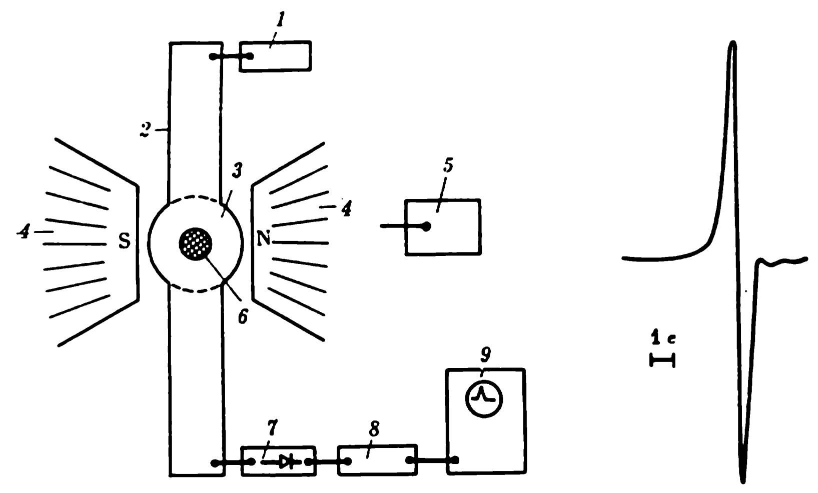


Fig. 5. Schéma de principe d'un appareil pour l'étude des spectres de résonance paramagnétique électronique:

1 — générateur d'onde radio-électriques; 2 — guide d'ondes; 3 — résonateur; 4 — aimant; 5 — bloc d'alimentation de l'aimant encourant; 6 — tube à essai contenant la substance à analyser; 7 — détecteur; 8 — amplificateur; 9 — appareil enregistreur (enregistreur-scripteur ou oscillographe)

Fig. 6. Spectre RPE du radical-ion tétrachlorosemiquinone

inverses. On observe ainsi dans un système de radicaux libres une absorption par résonance de l'énergie du champ haute fréquence, phénomène détectable sous la forme d'un signal de RPE. Le schéma de principe de l'appareil destiné à l'étude de la RPE est représenté fig. 5.

Si l'électron célibataire n'interagit pas avec les moments magnétiques des noyaux atomiques les plus proches, le spectre RPE revêt l'aspect d'une raie unique. La figure 6 donne à titre d'exemple le

* Pour une intensité H_0 du champ magnétique, égale à plusieurs milliers d'œrsteds, les fréquences de résonance ν correspondent aux ondes radio-électriques de gamme centimétrique.

spectre RPE du radical-ion tétrachlorosemiquinone

Cl Cl
$^{-}O-$ (cycle) $-\dot{O}$
Cl Cl

L'électron impair se trouve en l'occurrence à proximité des atomes C dont le spin nucléaire est nul.

Si l'électron célibataire est à proximité d'un ou plusieurs noyaux possédant un spin différent de zéro, cet électron pourra se trouver, à la suite de l'interaction avec le champ magnétique desdits noyaux,

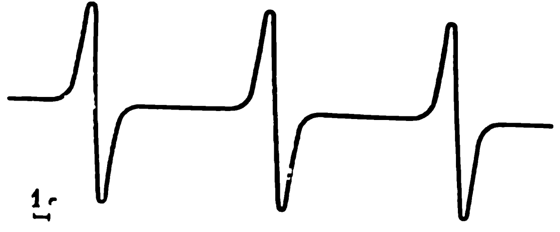


Fig. 7. Spectre RPE du radical libre d'amino-4-tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridyloxyle

dans des champs locaux qui varient suivant l'orientation des spins nucléaires par rapport au champ magnétique extérieur. Aussi les électrons entreront-ils en résonance à plusieurs valeurs différentes de l'intensité du champ magnétique extérieur, et il apparaîtra dans le spectre RPE plusieurs raies formant une *structure hyperfine.*

La figure 7 présente le spectre RPE d'un radical libre, l'amino-4-tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridyloxyle

H_3C CH_3
$\dot{O}-N$ (cycle) $-NH_2$
H_3C CH_3

qui est un triplet. La décomposition du spectre en trois composantes est due à l'interaction de l'électron impair avec le noyau de l'atome d'azote. Le spin du noyau de l'atome d'azote étant égal à 1, on peut envisager pour lui trois différentes orientations indépendantes dans le champ magnétique extérieur.

La méthode de RPE permet de mesurer la concentration des radicaux libres en partant de l'intensité du signal de RPE. La quantité minimale des radicaux, détectable par cette méthode aux radiospectromètres modernes est de 10^{-13} mole, ce qui équivaut à environ 10^{11} de particules par échantillon.

L'examen de la structure hyperfine des spectres RPE fournit des renseignements sur la répartition de la densité électronique dans le

radical, sur l'interaction de l'électron avec les noyaux les plus proches, c.-à-d. qu'il permet d'étudier la structure des radicaux libres.

La méthode est applicable à tous états d'agrégation des corps. Ainsi, on a identifié par cette méthode les atomes $\dot{H}$, $\dot{O}$, les radicaux $\dot{O}H$ en phase gazeuse dans les flammes raréfiées d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec addition d'hydrogène; les radicaux peroxydés $R\dot{O}_2$ résultant de l'oxydation en phase liquide du cumène, du diphényléthane; nombre de radicaux organiques et minéraux à l'état congelé et dans les polymères (phase solide).

Afin d'étudier le comportement des radicaux libres au cours de la réaction, on fait appel à une méthode à écoulement continu, dans laquelle la réaction est opérée directement dans le résonateur du spectromètre, dans le flux, ce qui permet de maintenir dans le système une concentration permanente de radicaux durant un laps de temps pratiquement illimité (voir p. 184).

Si cette concentration invariable de radicaux est faible, on pourra recourir à une méthode à écoulement continu modifiée, dans laquelle le mélange gazeux issu du réacteur et prêt à l'analyse est envoyé dans le résonateur du spectromètre à RPE, où il est appliqué à l'état congelé sur des matrices spéciales. La méthode est particulièrement indiquée dans les cas où la réaction donne plusieurs radicaux différents. Dans ce dernier cas, étant donné que la longévité des radicaux divers varie de l'un à l'autre, on peut analyser la composition des radicaux dans le système en disposant le réacteur à des distances variées du résonateur ou bien en changeant la vitesse de l'écoulement.

§ 4. Ions

A la suite de la rupture hétérolytique d'une liaison covalente, la partie de molécule qui gagne la paire électronique acquiert un électron de trop. La seconde partie de molécule se trouve évidemment dépourvue d'un électron. De la sorte, lors des réactions hétérolytiques il se produit normalement une redistribution des charges entre les particules. Cette redistribution peut se traduire par le transfert d'une charge déjà existante d'une particule à l'autre, comme c'est le cas de l'hydrolyse de l'iodure de méthyle

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$$

Elle peut également être limitée à la formation de deux ions de signe contraire, tel est le cas de la réaction entre la triméthylamine et l'iodure de méthyle conduisant à l'iodure de tétraméthylammonium

$$(CH_3)_3N: + C_3H:I \rightarrow (CH_3)_4N^+ + I^-$$

Enfin, la redistribution peut consister dans une neutralisation mutuelle des charges de signe contraire portées par les deux ions.

Les réactions hétérolytiques sont donc caractérisées par la participation des ions.

Les ions peuvent également intervenir dans les réactions homolytiques. Parmi les ions de ce genre on notera avant tout ceux des métaux de transition, qui possèdent des électrons *d* impairs. A titre d'exemple d'un processus homolytique dans lequel interviennent des ions on peut citer la réaction du peroxyde d'hydrogène avec Fe^{2+}, laquelle a été envisagée au paragraphe précédent. De plus, on connaît des particules chargées qui, outre la charge, possèdent encore un électron *p* impair, c.-à-d. qu'elles ont une valence libre. C'est ainsi que l'oxydation de l'hydroquinone en milieu alcalin fournit comme produit intermédiaire l'ion semiquinone

$$^{-}:O-C_6H_4-O:^{-} - e^{-} \longrightarrow {}^{-}:O-C_6H_4-\dot{O}$$

possédant un électron impair (par suite de la conjugaison avec le cycle aromatique la valence libre d'un tel ion est délocalisée). Les ions possédant une valence libre sont appelés *radicaux-ions.*

Les ions à valence saturée aussi bien que les radicaux-ions, les ions des métaux de transition et les complexes qu'ils engendrent, jouissent à égalité de toutes les propriétés découlant de la présence d'une charge.

La formation des ions en milieu gazeux ne peut se produire que sous l'effet des agents violents tels que la décharge électrique, les radiations ionisantes, etc. Les recherches sur la formation et les transformations des ions en phase gazeuse revêtent ces derniers temps une grande importance en raison de leur apport avec les recherches sur les processus chimiques intervenant, lors de la décharge électrique, dans les sources d'ions des spectromètres de masse et, surtout, en raison de l'essor de la chimie des radiations, domaine de la chimie ayant pour objet les phénomènes déclenchés sous l'effet des radiations ionisantes. L'énergie requise pour la rupture hétérolytique de la liaison en phase gazeuse est supérieure à l'énergie nécessaire à la coupure homolytique de la liaison.

La formation des ions est difficile du fait qu'il y a entre eux une forte attraction électrostatique. Ainsi, pour vaincre l'attraction s'exerçant entre les ions de signe contraire, possédant des charges égales à celle d'un électron et distants de 2 Å., il faut appliquer une énergie de l'ordre de 10^{-11} erg, c.-à-d. 150 kcal/mole environ.

Il en va tout autrement pour les solutions dans lesquelles l'interaction électrostatique entre ions est notablement affaiblie du fait de la *solvatation des ions* par les molécules de solvant, c.-à-d. la formation autour de chaque ion dissous d'une enveloppe constituée de molécules de solvant. L'enveloppe de solvatation se forme par suite de l'orientation des moments dipolaires des molécules suivant la direction du champ engendré par les ions, ainsi qu'à la faveur de la polarisation des molécules de solvant par le champ de l'ion central (apparition chez celles ci d'un moment dipolaire induit, orienté lui aussi suivant la direction du champ électrostatique de l'ion).

L'enveloppe de solvatation exerce dans une mesure considérable un effet d'écran sur le champ de l'ion et entrave l'interaction de ce dernier avec d'autres ions, en empêchant en particulier la neutralisation mutuelle des ions de signe contraire.

Au point de vue énergétique, la formation des ions en solution est notablement facilitée en comparaison de celle-ci en phase gazeuse, étant donné que la consommation d'énergie requise pour surmonter l'attraction électrostatique des ions de signe contraire se trouve compensée considérablement par l'énergie d'interaction des ions formés avec leurs enveloppes de solvatation.

Plus grands sont le moment dipolaire μ des molécules de solvant et la polarisabilité α des molécules, plus forte sera la solvatation des ions. Ces mêmes paramètres déterminent la valeur de la polarisation molaire Π du milieu dans le champ électrique :

$$\Pi = \frac{4}{3}\pi N_0 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

laquelle, à son tour, détermine la valeur de la constante diélectrique D du milieu :

$$\Pi = \frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{M}{d}$$

M étant la masse moléculaire ; d, la densité du corps.

De ce fait, le pouvoir solvatant du solvant croît avec l'augmentation de sa constante diélectrique. Il s'ensuit que l'importance de la constante diélectrique peut servir de caractéristique quantitative du pouvoir ionisant du solvant. Les valeurs des constantes diélectriques d'un certain nombre de liquides les plus utilisés en chimie comme solvants sont présentées au *Tableau 2*.

Les ions se forment le plus facilement dans l'eau et dans l'acide sulfurique, en vertu des hautes valeurs de leurs constantes diélectriques. Par contre, dans les solvants non polaires tels que le benzène, l'hexane, le dioxanne, le toluène, le tétrachlorure de carbone les ions ne peuvent se former en quantités appréciables, de sorte que dans les solvants de ce genre on n'observe pratiquement pas de réactions hétérolytiques.

La formation des ions en solution s'effectue par deux voies principales. Les ions peuvent passer directement dans la solution à partir du réseau cristallin des composés à liaison ionique, comme c'est le cas de la dissolution des sels. Les ions peuvent également se former lors de la dissolution des molécules ne renfermant pas de liaisons ioniques, à la suite de la réaction entre les molécules de soluté et celles de solvant, notamment lors de la dissolution dans l'eau des acides et des bases faibles :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Dans ce dernier cas la formation des ions est un processus hétérolytique consistant dans le transfert d'un proton d'une molécule

Tableau 2

Constante diélectrique *D* pour certains liquides (à 20 °C)

Solvant	D	Solvant	D
Acétone	21,5	Acide sulfurique	84
Benzène	2,23	Sulfure de carbone	2,65
Eau	81,0	Toluène	2,29
n-Hexane	1,89	Acide acétique	6,4
Glycérine	56,2 (15 °C)	Anhydride acétique	20,5
		Chlorobenzène	10,3
Dioxanne	2	Chloroforme	5,1
Alcool méthylique	33,7	Cyclohexane	2,05
Acide formique	58,5	Tétrachlorure de carbone	2,23
Nitrobenzène	36,4	Alcool éthylique	25,8
Pyridine	12,5		

à une autre. Le proton possédant une couche $1s$ incomplète est un accepteur extrêmement fort des paires d'électrons, aussi est-il inapte à l'existence indépendante en solution. En vertu de sa petite taille, le proton passe facilement d'un donneur à un autre, ce qui provoque une redistribution des charges et, dans un cas particulier, l'ionisation des molécules. Les processus de transition protonique, ou ce qu'on appelle *processus protolytiques*, jouent un rôle extrêmement important dans bien des classes de réactions chimiques.

Les réactions protolytiques, aussi bien que nombre d'autres réactions ioniques, sont des transformations réversibles. Pour cette raison, lors des recherches sur les réactions ioniques on se trouve souvent dans l'obligation de déterminer les concentrations thermodynamiquement équilibrées d'un ion ou d'un autre. D'autre part, par suite des fortes interactions électrostatiques entre ions, qui s'exercent même en cas de faibles concentrations,les lois en vigueur pour les solutions idéales ne sont plus valables, notamment la loi d'action de masse dans son énoncé le plus simple (bien que les interactions électrostatiques en solution soient atténuées en comparaison de celles qui interviennent en milieu gazeux, elles demeurent néanmoins plus fortes que les interactions se produisant entre les particules neutres). Pendant les calculs des concentrations équilibrées des ions il est indispensable de faire appel à la constante d'équilibre thermodynamique exprimée par les activités des ions.

L'*activité a* d'un constituant d'une solution est définie dans la thermodynamique comme une telle fonction de l'état qui soit liée à la différence des potentiels chimiques $\overline{G}$ pour deux solutions, ayant une même température et des concentrations différentes, par la relation suivante:

$$\overline{G}_2 - \overline{G}_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Cette formule ne définit pas la valeur absolue de l'activité, mais seulement la relation entre les activités pour deux concentrations diffé-

rentes. Il s'ensuit que pour chaque température doit être donnée une condition de normalisation qui détermine la valeur absolue de l'activité pour une certaine concentration standard.

Une telle définition de la notion d'activité a pour conséquence le fait que l'expression pour le potentiel chimique du soluté, en tant que fonction de la concentration, prend l'aspect suivant:

$$\overline{G}=\overline{G}_0+RT\ln a$$

où $\overline{G}_0$ ne dépend pas de la concentration. Cette expression est analogue à celle adoptée pour le potentiel chimique du soluté dans la solution idéale

$$\overline{G}=\overline{G}_0+RT\ln c$$

où c est la concentration du soluté. La conséquence en est que toutes les relations thermodynamiques fondamentales, en premier lieu l'expression pour la constante d'équilibre, conservent pour n'importe quelles solutions le même aspect que pour les solutions idéales, mais ce sont les activités qui y figurent à la place des concentrations.

L'activité d'un soluté est habituellement définie de façon à la faire coïncider avec la concentration dans la limite, quand il y a transition à la solution infiniment diluée pour toute température

$$\lim_{c\to 0}\frac{a}{c}=1$$

Il est admis de définir l'activité d'un solvant d'une façon telle que l'activité du solvant pur pour toute température soit égale à 1. Le soluté est souvent caractérisé non pas par la valeur de l'activité mais par l'importance du *coefficient d'activité*:

$$\gamma=\frac{a}{c}$$

Si l'on adopte la normalisation précédemment indiquée, le coefficient d'activité sera égal à 1 pour la solution idéale. L'écart de γ à 1 ou, ce qui est la même chose, l'écart de lg γ à zéro caractérisent la divergence du comportement de la solution considérée par rapport à celui de la solution idéale.

Dans les solutions ioniques diluées la cause unique de l'écart aux lois présidant au comportement des solutions idéales réside dans l'interaction des ions avec le champ engendré par les autres ions. Il est admis de caractériser ce champ par la valeur de la *force ionique de la solution*:

$$I=\frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad (I.1)$$

où c_i est la concenration d'un ion quelconque en solution ; z_i, sa charge exprimée par le nombre des charges électroniques (valence de l'ion). Dans les solutions diluées le coefficient d'activité d'un ion ne

dépend pas de la nature de l'ion en question ni de la nature des autres ions présents dans la solution; il n'est déterminé que par la force ionique de la solution. Selon la théorie des solutions d'électrolytes forts, due à Debye et Hückel, la valeur du coefficient d'activité γ d'un ion portant une charge z est déterminée par l'équation:

$$\lg\gamma = -1{,}82\cdot10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z^2 \sqrt{I} \qquad (I.2)$$

Cette équation n'est applicable qu'en cas où la force ionique de la solution n'est pas supérieure à 0,01 à 0,02. Pour les solutions plus concentrées il n'existe que des formules semi-empiriques.

§ 5. Complexes

Dans un grand nombre de transformations chimiques un rôle important appartient aux complexes de divers types, constitués de molécules, ions et radicaux libres. Par « complexes» on entend les particules à structure évoluée, résultant d'une telle union de plusieurs particules initiales, laquelle permette à ces dernières de conserver dans une certaine mesure leurs caractères individuels.

Une des plus importantes classes de composés chimiques est représentée par les complexes formés par des ions métalliques avec différents ions et molécules polaires. Ces derniers ont reçu dans la chimie des complexes le nom de *ligands*. La liaison s'établissant entre l'ion central et le ligand s'appelle *liaison de coordination*. Sa particularité majeure est que dans sa formation interviennent les orbitales *d* de l'ion central, alors qu'en cas de lanthanides et d'actinides les orbitales *f* sont elles aussi intéressées, ce qui provoque une forte délocalisation de la liaison et est à l'origine de l'influence mutuelle considérable des liaisons métal-ligand.

Les complexes peuvent être des particules neutres ou des ions positifs ou négatifs tels que

H_3C, CH_3; HC(C—O, C=O)Cu(O=C, O—C)CH; H_3C, CH_3 — Particule neutre (acétylacétonate de cuivre)

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — Cation (hexaammoniacate de cobalt)

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ — Anion (ion ferrocyanure)

L'exemple de l'acétylacétonate de cuivre montre qu'une particule de ligand peut former plus d'une liaison avec l'ion central. Les complexes de ce genre sont appelés *complexes chélatés* ou *chélates* tout court. Le nombre total des atomes liés à l'ion central est appelé *nombre de coordination* ou *coordinence*.

La plupart des ligands connus interviennent dans la formation de la liaison de coordination au moyen de leur doublet non partagé, localisé sur un des atomes du ligand. Outre ce type de liaison, on connaît des complexes de métaux avec des oléfines et des molécules aromatiques, lesquels n'ont pas de doublets non partagés. Dans ce cas, le donneur de la paire électronique est vraisemblablement

représenté par une liaison π ou un système de liaisons π conjuguées. De tels complexes sont appelés *complexes* π. L'exemple le plus anciennement connu desdits complexes est l'anion du sel de Zeise

$$\left[\begin{array}{c} Cl \diagdown \quad \diagup Cl \\ Pt \\ Cl \diagup \quad \diagdown \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{\|}} \end{array} \right]^-$$

La complexation est un caractère distinctif des éléments du groupe III du système périodique: le bore et l'aluminium, qui ont une orbitale *p* incomplète. Les complexes du fluorure de bore et du chlorure d'aluminium ont notamment trouvé de larges applications en chimie. Un des plus simples composés de ce type est l'hydrate de fluorure de bore

$$F-\underset{F}{\overset{F}{B}} + :\overset{H}{O}-H \rightarrow F-\underset{F}{\overset{F}{B}}-\overset{H}{O}-H$$

La complexation par *liaisons hydrogène* est largement répandue. La liaison hydrogène est une liaison lâche (son énergie est inférieure d'un ordre à celle des liaisons covalentes) qui se produit entre l'atome H lié par covalence à un élément électronégatif quelconque de la deuxième période (N, O, F) ou de la troisième période (S, Cl) et le donneur du doublet non partagé

$$X-H + :Y \rightarrow X-H \ldots Y$$

A titre d'exemple des complexes formés à l'aide de liaisons hydrogène, on peut citer les dimères des acides carboxyliques

$$CH_3-C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup O\ldots H-O \diagdown \\ \diagdown O-H\ldots O \diagup\!\!\!\diagup \end{array}C-CH_3$$

La formation des complexes par les molécules réagissantes est de nature à faciliter notablement l'interaction de celles-ci, en les orientant de façon à favoriser le déroulement de la réaction chimique. En outre, dans certains cas la complexation modifie fortement les propriétés chimiques des molécules. Ainsi, l'hydrate de fluorure de bore est un acide de beaucoup plus fort que la molécule d'eau entrant dans sa composition. L'attraction d'une paire d'électrons appartenant à l'atome d'oxygène vers l'atome de bore fait apparaître, sur l'atome d'oxygène, une charge positive, ce qui facilite considérablement le détachement du proton.

Un rôle extrêmement important appartient aux phénomènes de complexation dans les systèmes biologiques. La formation des complexes par les corps réagissants en présence de catalyseurs biologiques que sont les enzymes est un stade indispensable de la quasi-totalité des réactions chimiques intervenant dans les cellules vivantes.

CHAPITRE II

NOTIONS FONDAMENTALES DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

§ 1. Mécanisme de la réaction chimique

Toute réaction chimique consiste à transformer un ou plusieurs corps chimiques appelés *corps initiaux* en un ou plusieurs autres corps chimiques appelés *produits de la réaction.*

Dans la plupart des cas la réaction chimique ne s'effectue pas par conversion directe des molécules des corps initiaux en molécules des produits de la réaction, mais se trouve subdivisée en plusieurs stades. A titre d'exemple on peut envisager l'oxydation des ions ferreux par l'oxygène moléculaire en solution acide. L'équation stœchiométrique de cette réaction s'écrit comme suit

$$4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

Afin que le processus en question s'effectue par interaction directe de l'ensemble des molécules et ions initiaux, il faut que se produise à la fois la collision de neuf particules dont huit possèdent une charge positive. Un tel phénomène est très peu probable. Infiniment plus probable est un déroulement de la réaction par étapes dont la séquence est donnée ci-dessous:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightleftarrows Fe^{3+} + \dot{O}_2^-$$

$$\dot{O}_2^- + H^+ \rightleftarrows H\dot{O}_2$$

$$Fe^{2+} + H\dot{O}_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$$

$$HO_2^- + H^+ \rightleftarrows H_2O_2$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + \dot{O}H$$

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \rightarrow FeOH^{2+}$$

$$FeOH^{2+} + H^+ \rightleftarrows H_2O + Fe^{3+}$$

Pas une seule des sept étapes sus-indiquées n'implique l'interaction de plus de deux particules ni l'interaction de particules portant les charges de même signe (hormis la dernière étape).

L'ensemble des stades d'une réaction chimique est appelé *mécanisme* ou *schéma réactionnel* *.

Les caractéristiques quantitatives et les lois régissant le déroulement des réactions chimiques avec le temps sont en rapport intime avec leurs mécanismes. C'est là que réside la différence essentielle entre les caractéristiques cinétiques de la réaction chimique (caractéristiques relatives à sa durée) et ses caractéristiques thermodynamiques: variations de l'enthalpie, de l'entropie et du potentiel isobare, constantes d'équilibre chimique, lesquelles ne dépendent pas de la voie par laquelle se déroule la réaction chimique. En raison dudit rapport intime, la cinétique chimique est définie dans l'avant-propos du présent ouvrage comme discipline ayant pour objet le mécanisme du processus chimique et les lois présidant à son déroulement avec le temps.

Un caractère distinctif d'un grand nombre de réactions complexes, présentant plusieurs stades, est la formation, à certaines étapes, de particules qui seront mises en jeu au cours des étapes ultérieures du processus chimique, ces particules sont appelées *particules intermédiaires.*

Elles peuvent être des molécules et ions instables, des radicaux libres, des radicaux-ions. C'est ainsi que dans le schéma d'oxydation de Fe^{2+}, donné plus haut, en tant que particules intermédiaires figurent les ions HO_2^-, les radicaux libres $\dot{O}H$, $H\dot{O}_2$, le radical-ion $\dot{O}_2^-$. Si les particules intermédiaires sont suffisamment stables et aptes à l'existence sous la forme d'un corps individuel, on dit alors qu'il y a formation d'un *corps intermédiaire.* Dans le schéma en question un tel corps est représenté par le peroxyde d'hydrogène.

Les particules intermédiaires qui ne s'accumulent pas dans le mélange réactionnel en quantité commensurable avec les proportions des corps initiaux et des produits de la réaction sont considérées comme particules intermédiaires labiles.

Dans certains cas, les réactions complexes peuvent fournir des corps intermédiaires en concentrations considérables. C'est ainsi que lors de l'oxydation du méthane on voit apparaître dans le système, en plus des produits finals de l'oxydation que sont CO, CO_2 et l'eau, également du formaldéhyde en quantité commensurable avec celle du méthane (plusieurs p. cent); le formaldéhyde apparaît dans cette réaction à titre de corps intermédiaire. De telles substances seront appelées conventionnellement, dans ce qui suit, *corps intermédiaires stables.*

Afin de pouvoir donner une description exhaustive d'un processus, au point de vue tant qualitatif que quantitatif, on doit dispo-

---

* On préconise aussi le terme de mécanisme stœchiométrique pour faire la discrimination d'avec le mécanisme de déroulement des stades distincts qui sont des réactions chimiques élémentaires (C. H. Langford and H. B. Gray. *Ligand substitution processes.* New York-Amsterdam, Benjamin, 1965).

ser, en plus du schéma réactionnel, de renseignements sur le système dans lequel intervient la réaction à étudier. On expose ci-après les notions fondamentales indispensables pour décrire ce système.

Réactions homogènes et hétérogènes

Toute réaction chimique se déroulant dans une seule phase est appelée *réaction homogène.*

Toute réaction chimique intervenant à l'interface est appelée *réaction hétérogène.*

La réaction complexe dans laquelle quelques stades sont homogènes et les autres hétérogènes est appelée *réaction homogéno-hétérogène.*

Toute réaction en solution peut servir d'exemple des réactions homogènes. Toute réaction intervenant à la surface d'un catalyseur solide (réaction catalytique hétérogène) est une réaction hétérogène. Certaines réactions gazeuses, dont quelques stades se déroulent aux parois du vase réactionnel, peuvent servir d'exemple des réactions homogéno-hétérogènes. Les termes de homogène et hétérogène sont applicables aussi bien à la réaction globale qu'à n'importe quel stade de celle-ci. Le processus homogéno-hétérogène ne peut être qu'une transformation complexe, comportant plusieurs stades.

Il convient de noter qu'en cas de réaction hétérogène les produits initiaux et les produits de la réaction peuvent constituer une seule phase. Ainsi, l'hydrogénation de l'éthylène en présence de nickel métallique

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

intervient à la surface du métal, mais les deux corps initiaux, l'éthylène et l'hydrogène moléculaire aussi bien que le produit de la réaction, l'éthane, forment une phase unique.

Il se peut également que les corps régissants constituent des phases différentes, mais la réaction entre eux soit homogène. Tel est le cas de l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide par l'oxygène moléculaire. Les corps initiaux que sont l'oxygène et l'hydrocarbure forment des phases différentes, mais la réaction entre eux est homogène, car dans la réaction chimique intervient l'oxygène dissous dans l'hydrocarbure. Ce n'est pas la réaction chimique qui est hétérogène dans le cas considéré mais le phénomène non chimique qui la précède, à savoir le stade de dissolution de l'oxygène.

Suivant que les corps initiaux et les produits de la réaction forment une ou plusieurs phases, les processus chimiques peuvent être homo ou hétérophasés.

Nous appelerons dans la suite *processus homophasé* celui dans lequel les corps initiaux, les intermédiaires stables et les produits de la réaction se trouvent dans une seule phase.

Nous appellerons *processus hétérophasé* celui dans lequel les corps initiaux, les intermédiaires stables et les produits de la réaction forment plus d'une phase.

Les termes de homophasé et hétérophasé s'emploient tout à fait indépendamment des notions d'homogénéité et d'hétérogénéité.

Ainsi, la neutralisation d'un acide par une base est un processus homophasé homogène. L'hydrogénation de l'éthylène, envisagée plus haut, est un processus homophasé hétérogène. L'oxydation d'un hydrocarbure en phase liquide par l'oxygène gazeux est un processus hétérophasé homogène. Enfin, l'extinction de la chaux

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

processus où tous les trois constituants forment des phases distinctes et où la réaction intervient à l'interface qui sépare l'eau et CaO, est un processus hétérophasé hétérogène.

Systèmes fermés et ouverts

Les systèmes dans lesquels se produisent les transformations chimiques peuvent être fermés ou ouverts.

On appelle *système fermé* un système dans lequel il n'y a pas d'échange de masse avec le milieu ambiant. Au début du processus on introduit dans le système fermé une certaine quantité de corps initiaux qui subissent ultérieurement des transformations chimiques en corps intermédiaires et produits de la réaction, mais toutes ces substances demeurent jusqu'à la fin du processus dans les limites du système considéré, c.-à-d. qu'elles ne sont pas évacuées du vase réactionnel.

Avec un certain degré d'approximation on peut considérer chaque élément de volume dans un courant laminaire comme un système fermé. Si une veine de gaz ou de liquide traverse un vase réactionnel, dans lequel règne l'ambiance nécessaire au déroulement de la réaction chimique (par exemple, une température suffisamment élevée ou la présence d'un catalyseur convenable), on pourra considérer chaque zone du mélange réactionnel, à condition d'absence de convection et sous réserve d'une vitesse suffisamment faible de diffusion du corps dans la direction du courant, comme étant indépendante des autres, c.-à-d. comme un système fermé qui se déplace dans l'espace. Un tel procédé de réalisation des réactions chimiques est couramment utilisé dans les recherches scientifiques et dans l'industrie. Les réacteurs conçus pour la mise en œuvre dudit procédé ont reçu le nom de *réacteurs de déplacement idéal*.

Le caractère distinctif majeur des systèmes fermés, au point de vue de la cinétique chimique, est le fait que la variation de proportion d'un composé chimique quelconque dans ces systèmes ne se produit qu'à la suite d'une transformation chimique. De ce fait, le nombre total d'atomes-grammes de chacun des éléments présents dans le système reste invariable tout au long du processus chimique.

D'autre part, on rencontre dans la nature, dans la technique et au cours des recherches, des systèmes caractérisés par une admission continue des produits de départ et un soutirage continu des produits de la réaction par diffusion ou par un autre mode de transfert de masse. Les systèmes dans lesquels il y a échange de masse avec le milieu ambiant sont appelés *systèmes ouverts.*

Un exemple excellent des systèmes ouverts est donné par les organismes vivants pour lesquels un échange de masse continu avec le milieu ambiant constitue une condition indispensable de leur existence.

Le type le plus simple du système ouvert est représenté par le réacteur parfaitement agité auquel on admet, à une vitesse déterminée, les produits de départ en évacuant simultanément un volume équivalent du mélange réactionnel. On assure d'ailleurs à l'intérieur du réacteur, grâce à une agitation poussée ou une circulation énergique du mélange à travers le réacteur (comme c'est le cas des réactions catalytiques hétérogènes), une composition homogène du mélange réactionnel.

Il convient de noter que les termes de système fermé et de système ouvert ont un caractère assez conventionnel, leur signification étant tributaire du sens que l'on attribue, dans chaque cas considéré, aux vocables de système et de milieu ambiant. C'est ainsi qu'en cas d'oxydation d'un hydrocarbure liquide par l'oxygène gazeux on peut considérer les deux phases comme un système fermé unitaire, dans lequel s'effectue une réaction hétérophasée homogène. On peut, pourtant, considérer l'hydrocarbure comme un système ouvert et la phase gazeuse comme milieu ambiant à partir duquel l'oxygène s'introduit dans le système ouvert et vers lequel sont envoyés les produits gazeux de la réaction. Le réacteur parfaitement agité est un système ouvert. Mais, conjointement avec le réservoir à partir duquel il reçoit les produits de départ et avec le réservoir vers lequel est envoyé le mélange réactionnel, il forme un système fermé dans lequel s'effectue un processus chimique hétérophasé.

§ 2. Vitesse de la réaction chimique

Vitesse d'une réaction intervenant dans un système fermé

Une caractéristique quantitative fondamentale du déroulement d'une réaction chimique avec le temps est la *vitesse de la réaction.* La notion de vitesse de réaction doit caractériser la quantité d'un corps entrant en réaction ou en résultant par unité de temps. Etant donné que, dans les réactions complexes, des relations stœchiométriques simples entre la mise en réaction des corps initiaux et l'accumulation des intermédiaires et des produits de la réaction peuvent ne pas avoir lieu, on doit parler, d'une façon générale, non pas de la vitesse de la réaction globale mais de la vitesse rapportée à un certain réactif déterminé.

Dans un système fermé où une variation de proportion d'un corps ne se produit qu'à la suite d'une réaction chimique, cette variation peut être définie comme *dn/dt* où *n* est le nombre de moles du corps considéré à l'instant *t*. La valeur numérique de cette dérivée dans un certain système d'unités choisi dépend de la nature du phénomène (c.-à-d. du type de réaction), des conditions de déroulement de celui-ci (concentrations des réactifs, température, etc.) et des proportions des corps initiaux, engagées dans la réaction.

L'influence de ce dernier facteur sur la vitesse de la réaction peut être supprimée, si l'on rapporte la dérivée *dn/dt* à une quantité quelconque caractérisant les proportions initiales des réactifs.

S'il s'agit des processus homophasés, on fait habituellement usage, à titre d'une telle quantité, du volume *V* du système.

Il s'ensuit que s'il s'agit du système fermé, on appelle *vitesse de la réaction homophasée, évaluée en réactif quelconque, la variation de quantité de ce réactif par unité de temps et unité de volume*

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} \qquad \text{(II.1)}$$

A l'égard des corps initiaux, on se sert de la notion de vitesse de leur consommation.

On appelle *vitesse de consommation d'un corps initial, au cours d'une réaction homophasée intervenant dans un système fermé, le décroissement de la quantité de corps par unité de temps et unité de volume.*

Si le processus est homogène, une variation de plusieurs fois du volume du système, les conditions de déroulement de la réaction étant les mêmes, y compris les concentrations des réactifs, aura pour conséquence une modification proportionnelle du nombre d'actes de la transformation chimique. Il s'ensuit que le nombre d'actes de la transformation chimique accomplis dans une unité de volume et, par là même, la vitesse v de la réaction resteront inchangés. On en déduit que la vitesse d'un processus homophasé homogène ne dépend pas du volume du mélange réactionnel.

S'il s'agit d'un processus homophasé hétérogène intervenant à l'interface, la variation de volume des réactifs ne modifie pas à elle seule le nombre d'actes de la transformation chimique. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle au volume du système. D'autre part, l'accroissement de l'aire S de l'interface doit entraîner une augmentation du nombre d'actes de la transformation chimique, c.-à-d. accélérer la vitesse de la réaction. Si une agitation suffisamment poussée est assurée dans le système et qu'il n'y ait de gradient de concentration nulle part à l'intérieur du réacteur, la vitesse devra être proportionnelle à S. Par conséquent, pour un tel système on a:

$$v \sim \frac{S}{V}$$

Si une agitation insuffisamment intense ou une vitesse insuffisamment élevée de diffusion des réactifs vers l'interface et des produits de la réaction depuis l'interface font apparaître dans le système un gradient de concentration des réactifs ou des produits, la vitesse pourra se révéler être non proportionnelle à S/V. Pour cette raison, on ne peut affirmer avec certitude qu'un seul fait: la vitesse d'un processus homophasé hétérogène est fonction du rapport entre la valeur de l'étendue de l'interface qui est le siège de la transformation chimique et le volume du mélange réactionnel, sans pour cela préciser le type de la dépendance.

En général la vitesse d'un processus homophasé homogéno-hétérogène dépend elle aussi du rapport S/V, mais, dans certains cas, cette dépendance peut être négligeable.

Vu ce qui vient d'être dit, on peut affirmer que tout processus homophasé dont la vitesse est fonction du rapport S/V comporte au moins un stade hétérogène.

On ne saurait pourtant affirmer qu'un processus dont la vitesse ne dépend pas, dans les limites de la précision de l'expérience, du rapport S/V soit entièrement homogène. Un tel processus peut se montrer homogéno-hétérogène.

Si le processus homophasé se déroule à constance de volume, la quantité V peut être mise, dans (II.1), sous le signe de différentielle

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{dc}{dt} \qquad \text{(II.2)}$$

c étant la concentration du corps.

De cette manière, pour le processus homophasé qui s'effectue à constance de volume, on appelle *vitesse du processus, évaluée en réactif quelconque, la variation de concentration de ce réactif par unité de temps.*

Il faut souligner que cette définition dont on fait largement usage dans la littérature scientifique ne convient pas comme définition générale de la notion de vitesse. En effet, si la quantité V varie au cours de la réaction, on aura:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt} \neq \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$$

La quantité dc/dt se trouve dans ce cas en rapport non seulement avec le nombre d'actes de la transformation chimique mais aussi avec la loi qui régit la variation de volume du système. Cette variation est d'ailleurs de nature à se produire d'une façon spontanée. Par exemple, si la réaction est opérée dans un cylindre à paroi mobile (piston), le volume du système se prête à des modifications arbitraires qui ne sont en aucun rapport avec les transformations chimiques intervenant dans le système.

On observe en pratique le déroulement de réactions gazeuses avec un volume variable dans les cas où la réaction donne lieu à des

variations du nombre de molécules, alors que la pression régnant dans le système est maintenue constante. De telles conditions existent notamment dans les installations à écoulement continu où la réaction chimique s'effectue dans le courant de gaz traversant le réacteur et où la différence de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur est peu importante.

Il n'existe pas de telle définition de la notion pour la vitesse de la réaction hétérophasée qui soit valable pour tous les cas. S'il s'agit des phénomènes hétérophasés homogènes, on se sert habituellement de la définition (II.1) en entendant par V le volume de la phase qui est le siège de la transformation chimique. C'est ainsi qu'en cas de décomposition du peroxyde d'hydrogène en solution on entend par vitesse de la réaction, rapportée au peroxyde d'hydrogène, la variation de concentration de ce dernier par unité de temps, alors que par vitesse de la réaction, évaluée en oxygène, on entend la variation de la quantité d'oxygène contenue dans la phase gazeuse (on admet que la quantité d'oxygène dissous peut être négligée) et rapportée à l'unité de volume de la solution. On ne peut se servir de la variation que subit la concentration d'oxygène en phase gazeuse en tant que caractéristique de la vitesse de la réaction, étant donné que le volume de la phase gazeuse est susceptible de varier sans aucun rapport avec la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La réaction peut être, par exemple, effectuée dans un système où la pression est maintenue constante. La dérivée de la concentration d'oxygène en phase gazeuse sera alors nulle, quelle que soit la vitesse de la réaction en solution. On ne peut pas non plus employer comme mesure de vitesse de cette réaction la variation de la concentration d'oxygène en solution, car elle varie non seulement du fait de la formation d'oxygène à partir du peroxyde d'hydrogène mais aussi à cause du dégagement d'oxygène dans la phase gazeuse.

Si la réaction se déroule suivant l'équation stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^{m} a_i A_i \rightleftarrows \sum_{j=1}^{n} b_j B_j$$

où a_i, b_j sont les coefficients stœchiométriques, A_i représente les corps initiaux, et B_j, les produits de la réaction, on voit s'établir la relation suivante entre les variations de nombre de moles des corps et, par voie de conséquence, les variations de concentrations $[A_i]$ et $[B_j]$:

$$-\frac{1}{a_1}\cdot\frac{d[A_1]}{dt} = -\frac{1}{a_2}\cdot\frac{d[A_2]}{dt} = \ldots = -\frac{1}{a_m}\cdot\frac{d[A_m]}{dt} =$$
$$= \frac{1}{b_1}\cdot\frac{d[B_1]}{dt} = \ldots = \frac{1}{b_n}\cdot\frac{d[B_n]}{dt}$$

Les vitesses de la réaction, rapportées aux constituants distincts, se trouvent alors liées entre elles, aussi peut-on introduire la notion

de vitesse globale de la réaction, laquelle a pour formule

$$v = -\frac{1}{a_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{b_j} \cdot \frac{d[B_j]}{dt} \qquad \text{(II.3)}$$

On peut écrire une équation analogue pour la vitesse d'un stade distinct de la réaction, étant donné que chaque stade est caractérisé par une seule équation stœchiométrique. Toutefois, il faut en l'occurrence entendre par variation de quantité d'un corps la modification qui n'intervient qu'à la suite de la réalisation du stade considéré, sans tenir compte de la variation de quantité de ce même corps, résultant du déroulement parallèle des autres stades.

Il ressort de ce qui vient d'être dit que pour un système fermé on peut déterminer la vitesse de la réaction, rapportée à un certain constitutant (et s'il s'agit des réactions caractérisées, tout au long du processus, par une seule équation stœchiométrique, on pourra, de là, déterminer également la vitesse globale de la réaction), si l'on connaît les dépendances $n(t)$ et $V(t)$. En cas d'un processus intervenant à constance de volume il suffit de connaître la dépendance $c(t)$ pour ledit constituant. La détermination de la vitesse au moment t revient à trouver la dérivée dn/dt ou dc/dt pour l'instant t. Dans la plupart des cas on ne connaît pas *a priori* le type analytique de la fonction caractérisant la dépendance $n(t)$ ou $c(t)$ déduite par voie expérimentale. Pour cette raison, afin de déterminer la dérivée pour le moment t, on approxime ces fonctions, aux environs de t, par une fonction analytique quelconque (une fonction puissance par exemple) avec des paramètres choisis de façon empirique, pour calculer ensuite la dérivée de cette fonction.

Une méthode commode, bien que moins précise, de détermination des dérivées est celle de différentiation graphique. Les méthodes graphiques de détermination des dépendances fonctionnelles trouvent de larges applications dans la cinétique chimique. La courbe représentant la variation de concentration d'une substance quelconque en fonction du temps est appelée *courbe cinétique*. C'est la raison pour laquelle la dépendance $c(t)$ est souvent appelée *équation de la courbe cinétique*. La vitesse de la réaction au moment t, rapportée à un certain constituant, est donnée par la tangente de l'angle d'inclinaison d'une tangente à la courbe cinétique caractéristique de ce constituant, ladite tangente passant par le point ayant t comme abscisse.

La consommation des corps initiaux, l'accumulation des intermédiaires et des produits de la réaction dans le système réactionnel au cours de la transformation chimique peuvent avoir pour effet des modifications de telles ou telles propriétés physiques: densité optique, conductibilité électrique, viscosité, pression, densité, etc. On se trouve souvent dans l'obligation, surtout dans les cas où l'on ne dispose pas de méthodes particulièrement indiquées pour l'analyse chimique du mélange réactionnel, de suivre le déroulement de la transformation chimique d'après la modification de l'une

des propriétés énumérées. Les courbes représentant la variation en fonction du temps d'une certaine caractéristique physique du système ayant lieu dans la transformation chimique sont elles aussi communément appelées *courbes cinétiques*. On ne peut cependant calculer la vitesse d'accumulation ou de consommation d'un constituant quelconque de la réaction, en se basant sur une telle courbe cinétique, que s'il existe (et est connue) une dépendance univoque qui met en relation la concentration dudit constituant avec la caractéristique à mesurer du système.

Par exemple, il est pratique de suivre le déroulement de l'hydrogénation de l'éthylène

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

d'après la variation de la pression régnant dans le réacteur. En effet, cette pression est égale à

$$p = p_{C_2H_4} + p_{H_2} + p_{C_2H_6}$$

Chaque molécule d'éthylène donnant naissance à une seule molécule d'éthane, on conçoit que la somme des pressions partielles de l'éthane et de l'éthylène est constante, aussi la variation de la pression régnant dans le système est-elle égale à celle de la pression partielle de l'hydrogène

$$dp = dp_{H_2}$$

Conformément à l'équation de l'état du gaz parfait

$$p_{H_2} = [H_2]RT$$

On a donc:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dp}{dt}$$

c.-à-d. que la vitesse de la réaction est facilement déterminée à partir de la dépendance de la pression vis-à-vis du temps.

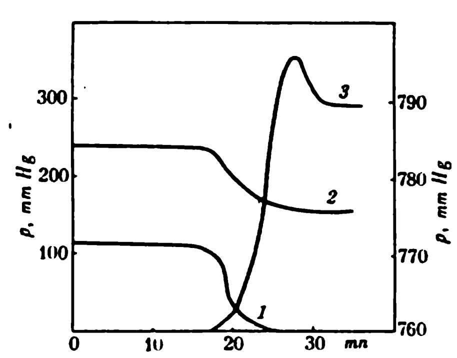


Fig. 8. Courbes cinétiques traduisant la variation de la pression partielle d'oxygène (*1*), d'éthylène (*2*) et celle de la pression totale régnant dans le système (*3*) lors de l'oxydation de l'éthylène à 300 °C (selon Bohn)

En même temps, ainsi qu'il ressort de la figure 8, lors de l'oxydation de l'éthylène par l'oxygène on ne constate aucun rapport

direct entre les consommations d'éthylène et d'oxygène, d'une part et la variation de la pression régnant dans le système, d'autre part Ceci tient au fait qu'il y a, dans le système éthylène + oxygène, un déroulement parallèle de plusieurs processus entraînant tant le décroissement que l'accroissement du nombre de particules. L'ensemble de ces processus est responsable de l'allure complexe des variations que subit la pression.

Vitesse de la réaction intervenant dans un système ouvert

Dans le système ouvert la variation de quantité d'un corps par unité de temps, c.-à-d. la dérivée dn/dt, est définie par les variations de cette quantité à la suite de la réaction chimique Δn_r et du transfert de masse Δn_m. Ainsi, s'il s'agit du système ouvert, on appelle *vitesse de la réaction homophasée, rapportée à un certain constituant, la variation de quantité de ce constituant, ne résultant que des transformations chimiques par unité de temps et unité de volume du mélange réactionnel*

$$v = \frac{1}{V} \Delta n_r = \frac{1}{V} \left(\frac{dn}{dt} - \Delta n_m \right) \tag{II.4}$$

Pour cette raison, afin de pouvoir déterminer la vitesse d'une réaction intervenant dans un système ouvert, il faut connaître, en plus de la dépendance $n(t)$, la vitesse du transfert de masse Δn_m.

Ainsi, s'il s'agit du réacteur parfaitement agité vers lequel on amène une solution ou un gaz contenant un réactif à concentration c_0, et ceci à un débit de u unités de volume par unité de temps, et à partir duquel on évacue, à la même vitesse, le mélange réactionnel contenant ce réactif à concentration c, on a :

$$\Delta n_m = u (c_0 - c)$$

Par conséquent,

$$v = \frac{dc}{dt} - \frac{u}{V} (c_0 - c) \tag{II.5}$$

Cette relation peut être mise à profit pour déterminer une vitesse de la réaction, sans recourir à la différentiation des dépendances trouvées par voie expérimentale, dont la précision est, en règle générale, peu élevée. Nous allons montrer dans ce qui va suivre (voir chapitre IV, § 3) que dans le réacteur parfaitement agité on voit s'établir au bout d'un certain laps de temps, à constance de u, ce qu'on appelle régime stationnaire, pour lequel la concentration c devient pratiquement constante, c.-à-d. que $dc/dt = 0$. Dans ce cas,

$$v = -\frac{u}{V} (c_0 - c) \tag{II.6}$$

Il s'ensuit que la vitesse de la réaction est calculée à partir de la concentration invariable précitée du réactif, de la concentration de celui-ci dans la solution ou le gaz amenés au réacteur et des quantités u et V. S'il s'agit d'un composé intermédiaire ou d'un produit de la réaction, qui n'existent pas dans la solution ou le gaz introduits dans le réacteur, on en déduit que $c_0 = 0$, et par conséquent,

$$v = \frac{u}{V} c \qquad \text{(II.7)}$$

En faisant varier c_0 et u, on peut obtenir au régime stationnaire des mélanges de composition diverse et trouver ainsi la vitesse de la réaction, rapportée à un certain constituant, en tant que fonction de la composition du mélange réactionnel.

C'est ainsi que lors de l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène, opérée à 110 °C dans un réacteur parfaitement agité d'un volume $V = 25{,}5$ ml, la vitesse d'admission u de la cyclohexanone étant égale à 6 ml/h, on voit s'établir au bout de quelques heures une concentration constante d'acide adipique $c = 0{,}48$ M. On en déduit, en partant de la formule (II.7), que la vitesse de formation de l'acide adipique est déterminée par

$$v = \frac{u}{V} c = \frac{6}{25{,}5} 0{,}48 = 0{,}118 \text{ M/h}$$

Vitesses de formation et de consommation des corps intermédiaires

La variation de concentration d'un corps intermédiaire au cours du temps (vitesse d'accumulation) est, dans le système fermé, fonction de la superposition de deux processus: formation et consommation du corps intermédiaire.

On appelle *vitesse de formation d'un corps intermédiaire* (v_f) *l'accroissement de la quantité de celui-ci par unité de temps et unité de volume qui est le résultat de l'ensemble des réactions conduisant à ce produit.*

On appelle *vitesse de consommation d'un corps intermédiaire* (v_c) *le décroissement de la quantité de celui-ci par unité de temps et unité de volume, qui est le résultat de l'ensemble des réactions ayant pour effet la consommation de ce produit.*

A constance de volume du réacteur, on a:

$$\frac{dc}{dt} = v_f - v_c$$

Les quantités v_f et v_c ne peuvent être déterminées séparément à partir de la dépendance de la quantité ou de la concentration du corps intermédiaire par rapport au temps (à partir de la courbe cinétique d'accumulation de l'intermédiaire). On n'est en mesure de trouver que la différence de ces quantités, alors que pour leurs déterminations distinctes on doit disposer de renseignements supplémentaires.

Un des procédés de détermination séparée des vitesses v_f et v_c consiste à définir d'abord, dans certaines conditions, la vitesse d'accumulation $v = v_f - v_c$, pour modifier ensuite les conditions de façon telle que l'un des processus, celui de la formation par exemple, s'arrête, tandis que le second se poursuit à la même vitesse. Alors, dans les conditions modifiées, $v = -v_c$, ce qui fournit la valeur de v_c, en partant de laquelle on peut déterminer v_f.

C'est ainsi que lors de l'oxydation des hydrocarbures RH par l'oxygène il y a formation, à titre de corps intermédiaire, d'un hydroxyperoxyde (ROOH) qui résulte d'une réaction ayant pour schéma global

$$RH + O_2 \rightarrow ROOH$$

pour se décomposer ultérieurement en fournissant des produits d'oxydation plus stables: alcools et aldéhydes ou cétones. Si, à un moment quelconque, on coupe l'admission d'oxygène au système,

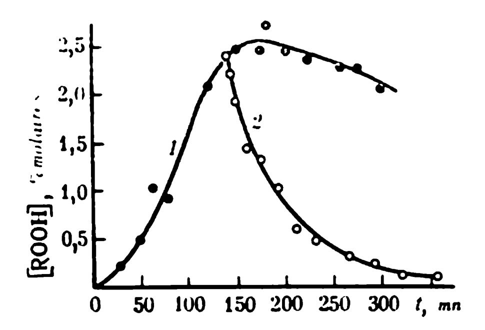


Fig. 9. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation des hydroxyperoxydes en milieu d'oxygène lors de l'oxydation du *n*-décane (*1*) et la décomposition des hydroxyperoxydes (*2*) en l'absence d'oxygène à 140 °C (selon Vartanian, Maïzous, Emanuel)

l'hydroxyperoxyde ne se formera plus, alors que sa désintégration se poursuivra. C'est ce qui offre la possibilité de déterminer, pour le moment d'arrêt d'admission d'oxygène, la vitesse d'accumulation de l'hydroxyperoxyde (d'après l'inclinaison de la tangente à la courbe cinétique d'accumulation de l'hydroxyperoxyde dans une atmosphère d'oxygène et au moment d'arrêt d'admission d'oxygène) et la vitesse de consommation de celui-ci (d'après l'inclinaison de la tangente à la portion de départ de la courbe cinétique représentant la consommation de l'hydroxyperoxyde en l'absence d'oxygène), en parvenant de la sorte à déterminer séparément v_f et v_c. La figure 9 représente les courbes cinétiques correspondant à l'oxydation du *n*-décane $C_{10}H_{22}$.

Le procédé décrit ne peut être mis en œuvre que si le composé intermédiaire envisagé est le produit d'interaction d'au moins deux réactifs et à condition que l'un d'entre eux soit amené au réacteur en continu, c.-à-d. que la réaction soit réalisée, de fait, dans un

système ouvert. On considère en outre que la formation et la consommation du composé intermédiaire ne sont pas en rapport entre elles, ce qui n'est pas toujours le cas des réactions complexes.

La méthode la plus convenable, qui permet de déterminer les vitesses de formation et de consommation des produits intermédiaires, est la *méthode cinétique à isotopes*, proposée par Neumann. Cette méthode est en principe applicable à n'importe quel composé intermédiaire pour peu que celui-ci se prête à l'isolement à partir du mélange réactionnel sous la forme d'un composé individuel.

Dans sa variante principale la méthode consiste à introduire dans le mélange réactionnel, à un certain moment, une faible addition (inapte à influencer la vitesse du processus et dont la seule fonction est de servir d'indicateur) d'un composé intermédiaire marqué à un isotope radioactif, pour déterminer ultérieurement, à mesure du déroulement de la réaction, tant la concentration c du composé intermédiaire que sa radioactivité molaire ou spécifique β. Cette dernière se prête aisément à la détermination par les méthodes radiochimiques, si le composé intermédiaire est isolé à l'état pur.

Au fur et à mesure de l'évolution du processus et avec la formation de nouvelles quantités de composé intermédiaire, sa radioactivité molaire va décroissant. Etant donné que les molécules radioactives ou non réagissent, à des vitesses sensiblement égales, la vitesse de consommation des molécules radioactives dc^*/dt sera égale au produit de la vitesse de consommation v_c par la fraction de ces molécules, c.-à-d. par la radioactivité molaire

$$\frac{dc^*}{dt} = -v_c\beta$$

D'autre part,

$$c^* = c\beta$$

et partant

$$\frac{dc}{dt}\beta + c\frac{d\beta}{dt} = -v_c\beta$$

En substituant à dc/dt la différence $v_f - v_c$, on aura:

$$v_f = -\frac{c}{\beta}\cdot\frac{d\beta}{dt}$$

A l'aide de cette relation et en connaissant c et β en tant que fonctions du temps, il est facile de calculer la vitesse de formation et, partant, celle de consommation du composé intermédiaire à n'importe quel moment consécutif à l'introduction de l'addition radioactive.

Dans le cas plus général le précurseur du composé intermédiaire peut être lui aussi marqué. Il y aura alors formation des molécules radioactives de composé intermédiaire à partir des molécules radio-

actives de précurseur à une vitesse $v_f \alpha$ où α est la radioactivité molaire du précurseur. Dans ce cas,

$$\frac{dc^*}{dt} = v_f \alpha - v_c \beta$$

et partant

$$v_f = \frac{c}{\alpha - \beta} \cdot \frac{d\beta}{dt}$$

Cette relation permet de calculer la vitesse de formation du composé intermédiaire, si l'on connaît les dépendances de c, α et β vis-à-vis du temps.

La figure 10 donne à titre illustratif la courbe cinétique d'accumulation de l'éthylène et la courbe de variation de la radioactivité

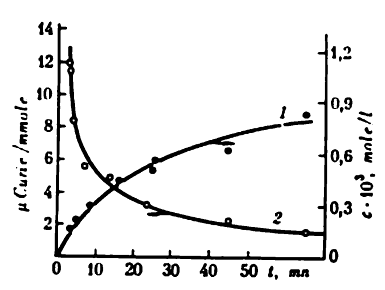


Fig. 10. Courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'éthylène (1) et la variation de la radioactivité molaire de l'éthylène (2) lors du cracking du propane à 532 °C (selon Neumann, Medvédéva, Torsouéva)

Fig. 11. Vitesses de formation (1) et de disparition (2) de l'éthylène lors du cracking du propane

molaire de celui-ci pour la réaction de cracking du propane. Dans la figure 11 sont présentées, en tant que fonctions du temps, les vitesses de formation et de consommation de l'éthylène, vitesses calculées à partir de ces données.

§ 3. Equation cinétique du processus chimique. Ordre de la réaction

Pour des conditions ambiantes imposées (température, pression, nature du milieu dans lequel intervient le processus), la vitesse d'une transformation chimique n'est fonction que des concentrations des constituants du mélange réactionnel. L'équation décrivant la dépendance de la vitesse de la réaction vis-à-vis des concentrations des constituants du mélange réactionnel est appelée *équation cinétique de la réaction*.

La cinétique chimique enseigne qu'il existe nombre de processus dont les vitesses se révèlent proportionnelles au produit des concentrations des réactifs, élevées aux puissances correspondantes.

Si la dépendance de la vitesse de réaction à l'égard des concentrations des réactifs s'écrit sous la forme suivante

$$v = k[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \ldots [A_l]^{n_l} \qquad \text{(II.8)}$$

on appellera les valeurs de n_i ($i = 1, 2, \ldots, l$) ordres de la réaction par rapport aux corps A_i (*ordres partiels*).

La somme des ordres partiels d'une réaction par rapport à chaque réactif constitue l'ordre global de la réaction.

La dépendance du type (II.8) est pratiquement toujours valable pour les réactions qui évoluent en un seul stade. Il sera montré au chapitre IV (p. 150) que pour une telle réaction à un seul stade (réaction élémentaire), se déroulant suivant l'équation stœchiométrique

$$\sum_{i=1}^{l} a_i A_i \rightarrow \sum_{j=1}^{m} b_j B_j \qquad \text{(II.9)}$$

l'équation cinétique décrivant la dépendance de la vitesse de réaction par rapport aux concentrations des réactifs prend l'aspect:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{a_i}$$

Les exposants des concentrations des entités réagissantes sont égaux aux coefficients stœchiométriques de ces entités, figurant dans (II.9), alors que l'ordre de réaction est égal à la somme des coefficients stœchiométriques des entités réagissantes, entrant dans la même équation.

Si les exposants figurant dans l'équation cinétique du type (II.8) coïncident avec les coefficients stœchiométriques des entités correspondantes, on dira qu'il y a *corrélation entre l'équation cinétique et l'équation stœchiométrique de la réaction.* Une telle corrélation peut avoir lieu également dans des réactions complexes. C'est ainsi que la réaction entre Cl_2 et l'acide formique

$$Cl_2 + HCOOH \rightarrow 2HCl + CO_2$$

est une réaction complexe qui se déroule en chaîne. Néanmoins, comme il sera montré au chapitre VII (voir p. 350), la vitesse de celle-ci est décrite avec une précision suffisante par l'équation

$$v = k\,[Cl_2]\,[HCOOH]$$

Toutefois, dans un grand nombre de cas cette corrélation n'a pas lieu, notamment dans la réaction entre l'iode et l'acétone

$$CH_3COCH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

qui évolue à une vitesse

$$v = k\,[CH_3COCH_3] \qquad (II.10)$$

laquelle ne dépend pas de la concentration en iode. Ce phénomène a pour cause le fait que la réaction est complexe et la vitesse en est égale à celle du premier stade, celui de la transformation de l'acétone en forme énolique $CH_3C(OH){=}CH_2$. Le second stade, c.-à-d. la réaction entre la forme énolique d'acétone et I_2, s'effectue si facilement qu'il n'exerce aucune influence sur la vitesse de la réaction globale.

La réaction d'oxydation de l'ion ferreux par l'oxygène

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

intervenant à un pH constant et en présence de complexants qui se combinent avec Fe^{3+} et, par là même, empêchent la réversibilité du premier stade de ce processus à plusieurs stades, s'effectue à une vitesse

$$v = k[Fe^{2+}][O_2]$$

c.-à-d. que $[Fe^{2+}]$ présenté dans l'équation cinétique possède un exposant nettement différent du coefficient stœchiométrique de Fe^{2+}.

Les exposants n_i figurant dans (II.8) ne sont pas nécessairement des entiers. Ainsi, il sera montré au chapitre VII (voir p. 350) que la vitesse de la chloruration photochimique (intervenant sous l'action de la lumière) du tétrachloréthylène

$$C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$$

est égale à

$$v = k[Cl_2]^{3/2}$$

A l'encontre des réactions à un seul stade, qui sont rigoureusement conformes à l'équation cinétique (II.8), pour les réactions complexes cette forme d'équation devient approximative et n'est applicable que dans une gamme de conditions déterminée. Ainsi, dans la réaction précitée de l'acétone avec I_2, si les concentrations de I_2 sont très basses, la vitesse de la réaction de ce dernier avec la forme énolique d'acétone devient faible. Dans ce cas, la vitesse de réaction est fonction non seulement de la concentration en acétone, mais aussi de celle en iode.

L'expression (II.8) ne pourra point servir de forme générale de l'équation cinétique pour n'importe quelle réaction. Dans un grand nombre de cas la dépendance de la vitesse d'accumulation du produit résultant d'une réaction complexe, par rapport aux concentrations des particules réagissantes ne se prête point à la description par une fonction puissance. Ainsi, il sera montré au chapitre VI (voir p. 298) que la vitesse de transformation d'un certain substrat S, catalysée par un enzyme, est égale à

$$v = \frac{k_2 s[E]_0}{s + K_M}$$

où s est la concentration du substrat ; $[E]_0$, celle de l'enzyme ; k_2 et K_M, des quantités constantes.

L'équation cinétique de la réaction présente des particularités qui la distinguent d'avec un certain nombre d'autres dépendances dont on fait usage en cinétique chimique.

Notons tout d'abord que l'aspect de l'équation cinétique et les valeurs des paramètres y figurant (constante k et ordre de réaction) ne dépendent pas du type du système dans lequel intervient le processus, qui peut être aussi bien ouvert que fermé. Pour cette raison, la dépendance de la vitesse de la réaction par rapport aux concentrations et les valeurs des paramètres faisant partie de l'expression traduisant cette dépendance, valeurs et dépendance établies sur la base des expériences effectuées dans un système ouvert, peuvent être directement mises à profit pour l'étude et l'interprétation des données obtenues pour cette même réaction intervenant dans un système fermé. C'est un point très important, puisque, comme il a été indiqué (p. 45), la vitesse d'une réaction intervenant dans un système ouvert (dans un réacteur parfaitement agité) peut être mesurée avec une précision nettement supérieure à celle obtenue pour le cas d'un système fermé.

De plus, l'équation cinétique présente un autre caractère distinctif d'importance. A l'opposé de l'équation de la courbe cinétique qui, comme il sera montré dans ce qui suit (voir les équations IV.15 et V.12), est tributaire des concentrations initiales des réactifs, l'équation cinétique ne dépend pas des conditions primitives et, par suite, elle convient à la description d'une gamme plus étendue de données expérimentales, ce qui permet de la considérer comme une équation plus polyvalente.

§ 4. Constante de vitesse de la réaction chimique. Energie d'activation

Le facteur k figurant dans l'équation cinétique (II.8) et désignant la vitesse à laquelle se déroule le processus chimique si les concentrations des réactifs sont égales à l'unité est appelé *constante de vitesse du processus chimique*.

De même que la vitesse, la constante de vitesse de la réaction constitue une notion fondamentale en cinétique chimique.

Ainsi qu'il sera montré au chapitre III, la dépendance de puissance sous laquelle les concentrations des particules réagissantes tiennent la vitesse de la réaction (II.8) est pratiquement toujours remplie pour les vitesses des phases distinctes du processus chimique. En plus, les ordres par rapport aux constituants aussi bien que l'ordre global de la réaction sont des entiers positifs. Pour une phase distincte l'ordre de la réaction n'est jamais supérieur à trois. Pour cette raison, les réactions du premier, du deuxième et du troisième ordre revêtent en cinétique chimique un intérêt particulièrement important.

Les constantes de vitesse pour les réactions d'ordres différents ont des dimensions différentes. Etant donné que la dimension de la vitesse de la réaction, quelle que soit l'équation cinétique de cette réaction, est $[c]\,[t]^{-1}$, on déduit de (II.8) que la dimension de la constante de vitesse pour la réaction du premier ordre est $[t]^{-1}$, pour celle du deuxième ordre, $[c]^{-1}[t]^{-1}$, et pour celle du troisième ordre, $[c]^{-2}[t]^{-1}$.

En cinétique chimique on exprime communément les concentrations soit par le nombre de particules contenu dans 1 cm^3 (molécules/cm^3 ou cm^{-3} tout court), soit par les moles contenues dans un litre (mole/l ou M). De façon correspondante, si l'unité de temps adoptée est la seconde, on pourra se servir pour la mesure des constantes de vitesse des unités suivantes:

constante de vitesse du premier ordre: s^{-1};

constante de vitesse du deuxième ordre: cm^3/molécule·s ou $cm^3 \cdot s^{-1}$ et l/mole·s ou $M^{-1} \cdot s^{-1}$;

constante de vitesse du troisième ordre: cm^6/molécule^2·s ou $cm^6 \cdot s^{-1}$ et l^2/mole^2·s ou $M^{-2} \cdot s^{-1}$.

On a parfois recours à la minute ou à l'heure en tant qu'unité de temps, au lieu de la seconde.

Il faut avoir en vue que les constantes de vitesse pour les réactions d'ordres différents constituent des quantités physiques différentes, aussi la confrontation de leurs valeurs absolues n'a-t-elle aucun sens. Lorsqu'on passe d'une unité de mesure des concentrations à une autre, la constante de vitesse pour la réaction du premier ordre reste inchangée. La constante de vitesse pour la réaction du deuxième ordre augmente de $6{,}02 \cdot 10^{20}$ fois quand on passe de $cm^3 \cdot s^{-1}$ à $M^{-1} \cdot s^{-1}$, alors que la constante de vitesse pour la réaction du troisième ordre augmente dans ce cas de $3{,}6 \cdot 10^{41}$ fois. En outre, les constantes de vitesse de tous ordres croissent proportionnellement à l'augmentation de la durée de l'unité de temps utilisée. Ainsi, quand on passe des secondes aux minutes, les valeurs numériques des constantes de vitesse augmentent de 60 fois.

Dans la règle, la constante de vitesse de la réaction chimique croît rapidement avec l'élévation de température. La dépendance de la constante de vitesse de la réaction vis-à-vis de la température peut être décrite, dans un grand nombre de cas, par l'équation d'Arrhenius

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(II.11)}$$

où T est la température absolue en °K, k_0 et E, des paramètres constants.

Etant donné que les concentrations des réactifs ne dépendent pratiquement pas de la température, on déduit une relation similaire également pour la vitesse du processus

$$v = v_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(II.12)}$$

$$v_0 = k_0[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \ldots$$

L'augmentation relative de la vitesse de réaction avec la température est caractérisée par une dérivée logarithmique v par rapport à T, c.-à-d. par une quantité

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{dv}{v\,dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(II.13)}$$

Il s'ensuit que plus grande est la quantité E, plus rapidement croît la vitesse de réaction avec la température. S'il s'agit des réactions simples, le paramètre E désigne l'énergie minimale (rapportée à 1 mole) que doivent posséder les particules réagissantes pour qu'elles puissent entrer en réaction chimique. Les particules dont l'énergie est égale ou supérieure à E sont appelées actives, alors que le paramètre E est appelé, de ce fait, *énergie d'activation*.

S'il s'agit des réactions complexes, composées par plusieurs stades, le paramètre E figurant dans l'équation (II.11) n'a pas, en règle générale, un sens physique aussi simple et se présente comme une certaine fonction des énergies d'activation des stades distincts. Néanmoins, dans ce cas aussi il est admis d'appeler le paramètre E énergie d'activation, bien qu'il soit plus correct de l'appeler *énergie d'activation effective* ou *empirique*.

Le paramètre k_0 a reçu le nom de *facteur préexponentiel*. Le sens physique de ce paramètre, tel qu'il se présente pour les réactions simples, sera envisagé au chapitre suivant (§§ 3-5).

Les paramètres E et k_0 peuvent être définis en partant de la dépendance que révèle la constante de vitesse de la réaction à l'égard de la température et en faisant appel à l'équation (II.11) écrite sous la forme suivante

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{0,434E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

En partant de la dépendance linéaire de $\lg k$ vis-à-vis de $1/T$, on trouve facilement, par la méthode des moindres carrés, les paramètres $\lg k_0$ et E/R qui fournissent à leur tour les valeurs de E et k_0.

Afin de pouvoir déterminer E et k_0, il suffit en principe de connaître les constantes de vitesse k_1 et k_2 pour deux températures T_1 et T_2. Conformément à (II.11),

$$E = \frac{R \ln (k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Une telle détermination de E ne peut assurer une précision suffisante, aussi préconise-t-on de procéder aux déterminations de l'énergie d'activation en se basant sur au moins quatre valeurs de la constante de vitesse pour quatre températures différentes.

Si l'équation d'Arrhenius est valable pour un cas considéré, la dépendance de la constante de vitesse à l'égard de la température pour les coordonnées lg k — $1/T$ devra se présenter graphiquement sous la forme d'une ligne droite (ces coordonnées sont parfois appelées *coordonnées d'Arrhenius*). Dans ce cas, l'énergie d'activation peut être déterminée graphiquement à partir de la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite suivant la formule

$$E = 2{,}303\,R\,|\,\mathrm{tg}\,\alpha\,|\,\xi \qquad \text{(II.14)}$$

où α est l'angle d'inclinaison de la droite par rapport à l'axe des abscisses; ξ, le rapport des échelles adoptées pour l'axe des abscisses et celui des ordonnées.

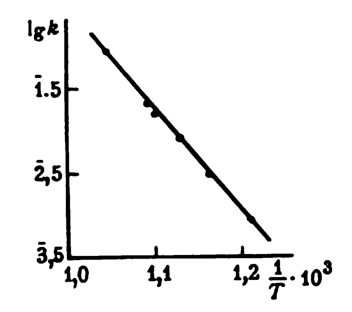


Fig. 12. Dépendance de lg k vis-à-vis de $1/T$ dans la décomposition de CCl_4 en phase gazeuse (selon Chilov)

Fig. 13. Dépendance de lg k vis-à-vis de $1/T$ pour la polymérisation à basse température du méthacrylate de méthyle (selon Plétchéva)

La figure 12 représente, en coordonnées d'Arrhenius, la dépendance de la constante de vitesse à l'égard de la température pour la réaction de décomposition de CCl_4. A l'échelle choisie, $|\,\mathrm{tg}\,\alpha\,| = 1{,}20$. Le rapport entre les échelles adoptées pour l'axe des abscisses et pour l'axe des ordonnées est égal à $(1 : 0{,}1\cdot10^{-3}) : (1 : 1) = 10^4$. On en déduit que

$$E = 2{,}303\cdot1{,}985\cdot1{,}20\cdot10^4 = 55\,000 \text{ cal/mole}$$

Pour 941 °K, la valeur de k est égale à $0{,}48\ s^{-1}$. D'où il s'ensuit que

$$k_0 = ke^{\frac{E}{RT}} = 0{,}48\cdot e^{\frac{55000}{1{,}985\cdot941}} = 2{,}4\cdot10^{12}\ s^{-1}$$

Pour les réactions complexes l'équation d'Arrhenius peut se révéler inapplicable. Mieux, elle ne se montre pas tout à fait valable pour les réactions simples non plus, bien qu'on ne parvienne dans ce cas à mettre en évidence les divergences que s'il s'agit des mesures de grande précision. Néanmoins, même en cas d'écarts nets à l'équation d'Arrhenius, on fait fréquemment appel aux relations (II.11) et (II.12) pour exprimer la dépendance de la constante

de vitesse ou de la vitesse de la réaction vis-à-vis de la température, en supposant que les quantités k_0 ou v_0 et E soient variables, c.-à-d. des fonctions de la température. La fonction E est d'ailleurs appelée également *énergie d'activation*. Cette fonction trouve son expression à l'aide de la forme différentielle de l'équation d'Arrhenius (II.13)

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln v}{dT}$$

par différentiation de la dépendance, trouvée par voie expérimentale, de $\lg k$ ou de $\lg v$ à l'égard de la température.

La figure 13 représente à titre illustratif, en coordonnées d'Arrhenius, la dépendance, par rapport à la température, de la constante de vitesse pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle. En l'occurrence, la dépendance n'est pas rectiligne. L'énergie d'activation déterminée suivant la formule (II.14) d'après la tangente de l'angle d'inclinaision formé par la tangente et la courbe passe de 3080 cal/mole pour 25 °C à 1180 cal/mole pour —45 °C.

La dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température est parfois caractérisée par la valeur du *coefficient thermique* défini comme l'accroissement de vitesse à la suite de l'élévation de température de 10 °C

$$a(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)} \tag{II.15}$$

Le coefficient thermique de la réaction est lié à la valeur de l'énergie d'activation par la relation

$$a(T) = e^{\frac{10E}{RT(T+10)}}$$

qui est facilement déduite en substituant (II.12) dans (II.15).

CHAPITRE III

RÉACTIONS CHIMIQUES ÉLÉMENTAIRES

Le plus souvent la réaction chimique ne s'effectue pas par transformation directe des molécules de corps initiaux en molécules de produits finals, mais comporte plusieurs stades. Chacun de ces stades peut être considéré comme une réaction autonome ayant ses propres corps de départ et conduisant à ses propres produits finals. Les réactions dans lesquelles la transformation des particules réagissantes en produits de la réaction s'effectuent en une seule étape sont dites *réactions élémentaires*. Les réactifs et les produits d'une réaction élémentaire peuvent être non seulement des molécules stables mais aussi des particules labiles que sont les radicaux libres, complexes, ions.

Chaque réaction élémentaire est l'ensemble de multiples transformations similaires des particules initiales, lesquelles constituent les actes élémentaires de la transformation chimique.

Ces derniers peuvent être très variés. Ils peuvent consister en une transposition intramoléculaire d'une molécule quelconque, comme c'est le cas de la conversion de l'isomère *cis* en isomère *trans*:

```
H     H          H     Y
 \   /            \   /
  C=C     ---->    C=C
 /   \            /   \
X     Y          X     H
```

ou bien dans la désintégration d'une molécule fournissant plusieurs particules, notamment la décomposition du chlorure d'éthyle en éthylène et HCl:

$$CH_3-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CH_2+HCl$$

ou encore dans l'interaction soit de deux particules, par exemple l'hydrolyse de l'iodure de méthyle:

$$CH_3I+OH^- \rightarrow CH_3OH+I^-$$

soit de trois particules, comme c'est le cas de la réaction

$$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Il peut également s'agir d'une réaction d'une molécule quelconque avec la surface du vase réactionnel, telle la dissociation hétérogène des molécules de chlore aux parois du vase:

$$Cl_2 + \text{parois} \rightarrow \dot{Cl} + Cl \text{ (adsorbé)}$$

En phase condensée et à l'interface, l'acte élémentaire peut être accompagné d'une modification de l'état des particules avoisinantes qui ne subissent toutefois pas de transformation chimique.

C'est ainsi qu'en solution un acte élémentaire est susceptible de provoquer une forte réorientation des molécules de solvant. C'est surtout le cas des réactions dans lesquelles interviennent les ions entourés d'une enveloppe de solvatation composée par les dipôles

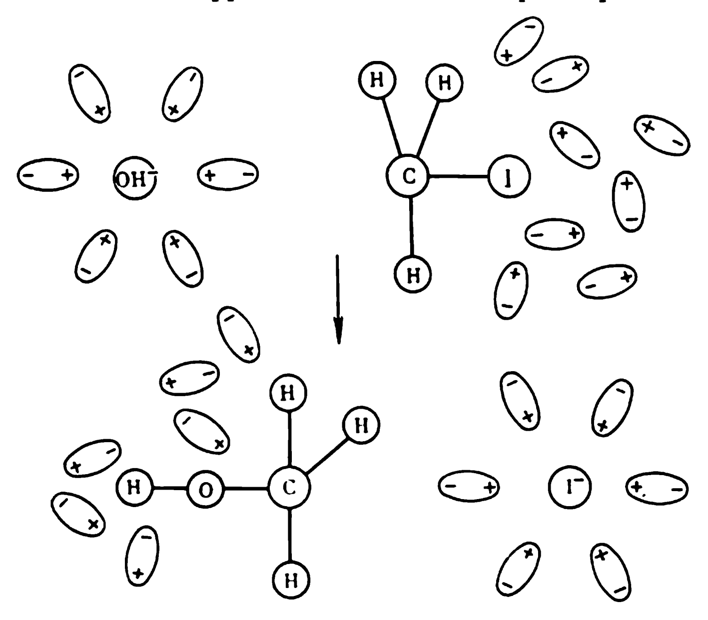


Fig. 14. Modification des enveloppes de solvatation dans la réaction
$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$

du solvant qui sont orientés suivant la direction du champ de l'ion. Ainsi, dans l'hydrolyse de l'iodure de méthyle l'enveloppe de solvatation entourant l'ion OH^- doit disparaître et une nouvelle enveloppe de solvatation doit apparaître autour de l'ion I^- nouvellement formé (fig. 14).

Les réactions élémentaires homogènes sont distinguées suivant le nombre de particules intervenant dans l'acte élémentaire.

Les réactions dont l'acte élémentaire met en jeu une, deux ou trois particules sont appelées respectivement *réactions mono*, *bi* et *trimoléculaires*. En pratique, on n'est amené à étudier que ces trois

types de réactions élémentaires homogènes. Les processus qui mettent en jeu plus de trois particules ne s'effectuent pas en un seul acte mais comportent plusieurs stades élémentaires qui peuvent être mono, bi ou trimoléculaires.

L'étude des stades élémentaires des réactions complexes constitue un problème de beaucoup plus délicat que l'étude de la cinétique du processus global. Il est généralement très difficile de réaliser un stade élémentaire quelconque sans pour cela donner lieu à des réactions parallèles. C'est pourquoi les débuts de l'étude des stades élémentaires datent d'une époque de beaucoup plus récente par comparaison avec l'étude de la cinétique de la réaction globale.

D'autre part, les équations cinétiques déduites pour les réactions élémentaires sont de loin plus simples qu'en cas de réactions complexes. Pour cette raison, il y a intérêt à aborder l'exposition du cours de cinétique chimique par l'explication de la théorie des réactions élémentaires.

§ 1. Acte élémentaire de la transformation chimique. Etat de transition et énergie d'activation

Surface d'énergie potentielle

Tout acte élémentaire met en jeu un certain ensemble des atomes (système d'atomes), lesquels sont groupés, au début du processus, dans les particules initiales, alors que vers la fin du processus ils subissent un regroupement pour donner les particules constituant les produits de la réaction. C'est ainsi que dans la réaction

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$$

on voit intervenir dans l'acte élémentaire un système constitué de sept atomes: C, 4H, O et I. Avant le déclenchement du processus ces atomes sont combinés dans une molécule d'iodure de méthyle et dans un ion hydroxyle; à l'issue du processus, ils sont renfermés dans une molécule d'alcool méthylique et dans un ion iodure.

Dans la réaction

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$$

deux atomes de carbone et six atomes d'hydrogène sont d'abord combinés dans deux radicaux libres $\dot{C}H_3$, alors qu'à la fin du processus ils sont réunis dans une molécule d'éthane. Il s'ensuit qu'au cours de l'acte élémentaire on assiste à une modification de la disposition mutuelle des atomes formant le système.

Le nombre des coordonnées caractérisant la disposition mutuelle des atomes est égal à $3n - 6$ (un système constitué de n atomes possède $3n$ degrés de liberté, dont 6 caractérisent cependant la translation et la rotation du système dans son ensemble, les autres seulement désignant la disposition mutuelle des atomes). C'est ainsi que pour un système composé de trois atomes A, B et C on peut choisir

comme coordonnées la distance r_1 entre les atomes A et B, la distance r_2 entre les atomes B et C et l'angle ABC (θ) (fig. 15).

L'énergie d'un système d'atomes, si l'on y soustrait celle de translation et de rotation du système dans son ensemble, est composée par l'énergie cinétique T de mouvement des noyaux, l'énergie

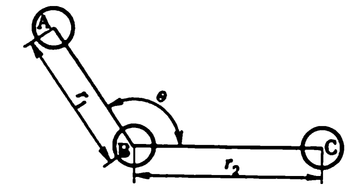


Fig. 15. Disposition mutuelle des trois atomes A, B et C

électronique E_e et l'énergie potentielle U_n d'interaction électrostatique entre noyaux:

$$E = T + E_e + U_n$$

Les deux derniers termes sont des fonctions des coordonnées $q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6}$ qui caractérisent la disposition mutuelle des noyaux. Ils peuvent être réunis en un seul terme $U (q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6})$ que l'on peut considérer comme l'énergie potentielle qui se manifeste pendant la migration des noyaux *.

La fonction $U (q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6})$ peut en principe être considérée comme une équation de la surface de l'ordre ($3n$ — 6) dans un espace à ($3n$ — 5) dimensions, les quantités U et q_i faisant office de coordonnées. Cette surface a reçu le nom de *surface potentielle de réaction* ou de *surface d'énergie potentielle.*

A chaque état du système, c.-à-d. à chaque disposition possible des atomes, correspond un certain point situé sur ladite surface. Au cours de l'acte élémentaire la disposition des atomes se modifie, de sorte que le point représentant l'état du système se voit déplacer

* Cette admission n'est pas tout à fait correcte, étant donné que E_e est l'énergie électronique totale dans le système d'atomes considéré et, corollairement, elle comprend l'énergie cinétique des électrons. En dehors des coordonnées $q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6}$, la valeur de E_e est déterminée par un certain ensemble de nombres quantiques (i), aussi son expression prend-elle cet aspect: $E_e^{(i)} (q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6})$. Toutefois, dans la plupart des réactions chimiques les particules initiales sont à l'état fondamental. Les particules nouvellement formées des produits finals se trouvent généralement, elles aussi, à l'état fondamental. Par conséquent, il est permis de supposer que dans toutes les dispositions intermédiaires des atomes, survenant au cours de l'acte élémentaire, les électrons soient également à l'état fondamental qui correspond à la valeur minimale de l'énergie électronique, laquelle soit possible pour la disposition imposée des atomes et qui s'identifie à un jeu déterminé de façon univoque de nombres quantiques (i). De ce fait, E_e et, partant, U, se révèle n'être fonction que des coordonnées et peut être considéré comme énergie potentielle (on appelle *énergie potentielle* d'un corps l'énergie ne dépendant que de la position de celui-ci dans un champ quelconque, donc de ses coordonnées).

sur la surface potentielle. Il en découle qu'un acte élémentaire peut être présenté sous la forme d'un déplacement d'un point sur la surface potentielle. La séquence des états intermédiaires par lesquels passe le système au cours de l'acte élémentaire est appelée *voie de réaction*. Pour une seule et même réaction élémentaire les voies d'évolution de l'acte élémentaire peuvent être très variées.

On peut se faire une idée plus nette de la nature de la fonction $U(q_1, q_2, \ldots, q_{3n-6})$ en envisageant la surface potentielle pour une réaction dans laquelle interviennent trois atomes

$$AB + C \rightarrow A + BC$$

Dans ce cas, l'énergie potentielle se montre déjà être fonction de trois variables en qualité desquelles on peut choisir r_1, r_2 et θ (voir fig. 15). Il s'ensuit que la fonction $U(r_1, r_2, \theta)$ est l'équation d'une surface tridimensionnelle dans un espace à quatre dimensions, aussi n'est-elle pas susceptible de prendre l'aspect d'une image visible. Toutefois, on peut envisager cette fonction séparément pour des valeurs fixes différentes de θ, c.-à-d. envisager séparément les surfaces potentielles qui s'obtiennent par rapprochement de l'atome C et de la molécule AB sous des angles divers.

Pour une valeur fixe de θ l'énergie potentielle U devient fonction de deux variables seulement et se prête à une représentation réelle sous la forme d'une certaine surface située dans un espace ayant pour coordonnées rectangulaires r_1, r_2 et U. On envisagera dans ce qui suit, à titre illustratif, le cas où $\theta = 180°$, autrement dit lorsque l'atome C se rapproche de la molécule AB suivant la direction qui est le prolongement de l'axe de cette molécule.

Lorsqu'on décrit l'aspect de la surface $U(r_1, r_2)$, on fait communément appel, dans le but de rendre plus claires les notions concernant le sujet, aux termes dont on fait usage quand on décrit le relief d'un terrain. On présente la surface dans le plan r_1, r_2 sous la forme d'un système d'horizontales reliant les points à valeurs égales de U (fig. 16), en recourant ainsi à la méthode que l'on pratique pour désigner, sur les cartes topographiques, l'altitude d'un lieu.

Comme toute molécule diatomique, la molécule AB est caractérisée par une courbe potentielle $U_1(r_1)$ représentant la dépendance de l'énergie potentielle U_1 de la molécule vis-à-vis de la distance interatomique (fig. 17). Cette courbe possède une vallée profonde dont le point le plus bas correspond à la distance interatomique d'équilibre: $r_1 = r_1^0$.

Dans le domaine des faibles valeurs de r_1 la fonction U_1 croît sensiblement avec le décroissement de r_1 par suite de l'accentuation de la répulsion des noyaux et des couches électroniques internes. Dans le domaine des valeurs élevées de r_1 l'énergie U_1 croît avec l'augmentation de r_1 en approchant la valeur limite qui correspond à l'énergie des atomes désunis. La différence entre cette valeur limite et la valeur de l'énergie au point du minimum constitue l'énergie requise

pour la rupture de la liaison interatomique, à laquelle on réserve l'appellation d'*énergie de dissociation* ou bien d'*énergie de rupture de liaison* ou encore d'*énergie de liaison* tout court.

Pour les distances r_2 importantes, c.-à-d. en cas d'éloignement considérable de l'atome C par rapport à la molécule AB, cet atome

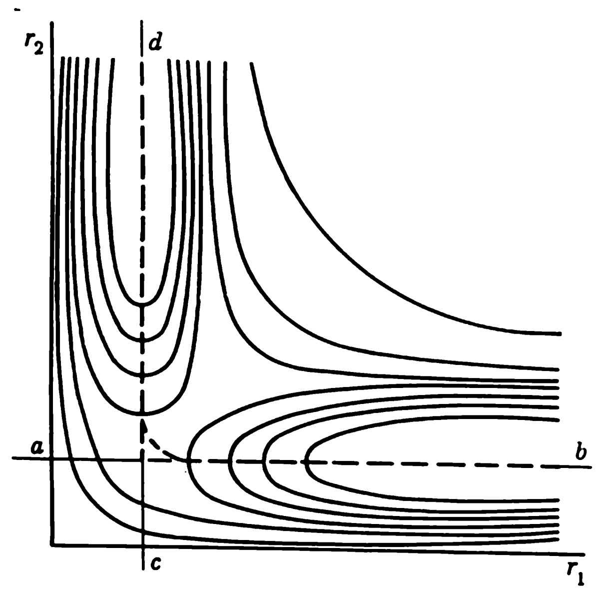


Fig. 16. Surface potentielle pour la réaction
$AB + C \rightarrow A + BC$
(image dans le plan r_1, r_2)
Le pointillé marque la voie de la réaction

n'interagit pas avec AB et l'énergie potentielle du système AB + C est égale à l'énergie potentielle de la molécule AB:

$$\lim_{r_2 \to \infty} U(r_1, r_2) = U(r_1, \infty) = U_1(r_1)$$

Dans ce domaine, si $r_1 = r_1^0$, la variation de r_2 influe peu sur la valeur de U, tandis que la variation de r_1 en sens quelconque provoque un accroissement sensible de U. Il s'ensuit que la portion de la surface aux environs de $r_1 = r_1^0$ se présentera, en cas de r_2 élevés, sous la forme d'une vallée (fig. 18) allant dans la direction *ab* et dont les pentes sont orientées perpendiculairement à *ab*. La section de la surface par un plan vertical perpendiculaire à *ab* donne la courbe potentielle de la molécule AB.

La surface potentielle dans le domaine des valeurs élevées de r_1 et des valeurs de r_2 situées aux environs de celle de r_2^0 aura la même configuration. Ce domaine correspond à la molécule BC éloignée

de l'atome A. Une seule différence à noter: la vallée sera en l'occurrence orientée perpendiculairement à *ab*, dans la direction *cd*.

Le domaine des valeurs élevées de r_1 et de r_2 correspond aux états dans lesquels les atomes n'interagissent pas, c.-à-d. que les molécules AB et BC sont dissociées. Etant donné que les atomes ne réagissent pas entre eux, la variation de la distance qui les sépare

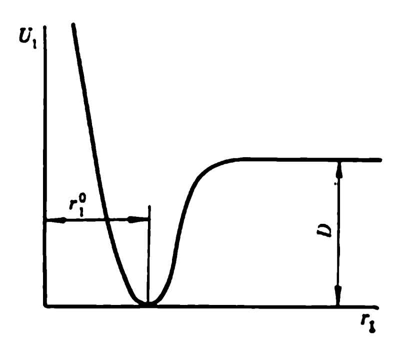


Fig. 17. Courbe potentielle d'une molécule diatomique

ne modifie point l'énergie potentielle du système, c.-à-d. que la surface a la forme d'un plateau. Ce plateau se trouve à une hauteur D_{AB} (énergie de dissociation de la molécule AB) par rapport à la

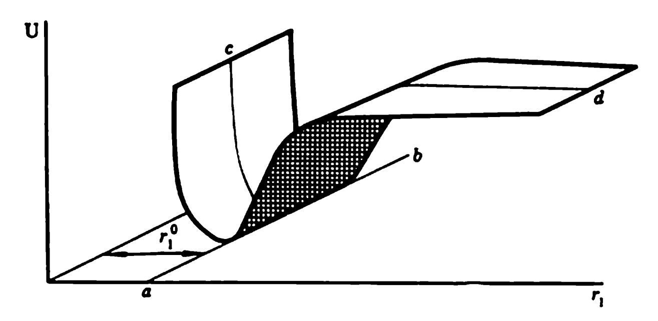


Fig. 18. Portion de la surface potentielle de la réaction

AB + C → A + BC

en cas de grandes distances r_2 entre B et C

vallée AB, d'une part, et à une hauteur D_{BC} (énergie de dissociation de la molécule BC) par rapport à la vallée BC, d'autre part.

Dans le domaine des faibles valeurs de r_1 et de r_2, de grandes forces de répulsion interatomiques apparaîssent et l'énergie croît sensiblement avec le décroissement de n'importe quelle de ces distances.

Outre le système d'horizontales, on peut tracer sur la surface potentielle un système de lignes coupant toutes les horizontales sous les angles droits. Chacune de ces lignes passant par un certain point de la surface est celle de la descente la plus courte (ou de l'ascension la plus courte) à partir de ce point par la surface considérée (le long de telles lignes, par exemple, l'eau ruisselle sur une pente).

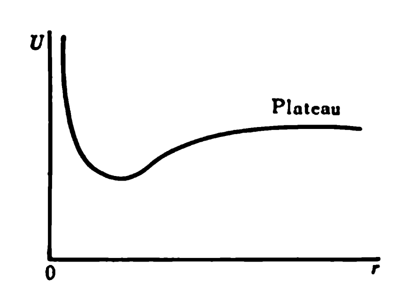


Fig. 19. Coupe de la surface potentielle de la réaction

AB + C → A + BC

suivant la ligne des centres

Fig. 20. Variation de l'énergie potentielle d'un système d'atomes A, B, C suivant la coordonnée x ; δ est le domaine correspondant à l'état de transition

Une partie de lignes de la descente la plus courte conduisent, depuis le plateau, à la vallée AB, l'autre partie, à la vallée BC. Ces deux groupes de lignes sont séparés par une certaine ligne intermédiaire qui a reçu le nom de ligne des centres.

Si l'on suit la ligne des centres en s'éloignant du plateau, on remarquera que la hauteur ira décroissant pour une certaine gamme de distances, puisque avec le décroissement de la distance interatomique il apparaît une certaine attraction ayant pour effet une réduction de l'énergie potentielle du système. Dans le domaine des faibles distances, la hauteur de la ligne des centres commencera à croître à nouveau avec la diminution de la distance, à cause de l'apport prépondérant des forces répulsives. Il s'ensuit que si l'on présente la hauteur de la ligne des centres comme une fonction de la distance qui sépare ses points de l'axe verticale des coordonnées, on obtiendra une courbe possédant un minimum (fig. 19).

On n'examinera dans la suite que les surfaces de potentiel telles dont le point le plus bas de la ligne des centres soit situé au-dessus des deux vallées. Ce sont précisément les surfaces de potentiel de ce genre qui sont caractéristiques du déroulement de la plupart des réactions élémentaires.

Quelle que soit l'allure d'un acte élémentaire, il doit faire passer le système de l'état AB + C à l'état A + BC, c.-à-d. que l'on peut présenter la réalisation d'un tel acte élémentaire comme un dépla-

cement d'un point à partir de la vallée AB jusqu'à la vallée BC. Or, tout trajet conduisant à partir de la vallée AB dans la vallée BC passe par la ligne des centres. Il s'ensuit que tout acte élémentaire sera lié à un certain accroissement intermédiaire de l'énergie potentielle.

On a intérêt à introduire la notion de *coordonnée de la réaction x* qui est la coordonnée du point caractérisant le système et situé sur la courbe représentant la voie de réaction. Le choix de cette quantité est, bien sûr, assez arbitraire. Une seule condition s'impose: elle doit croître continuellement tout au long du processus. L'énergie potentielle du système passera, en tant que fonction de la coordonnée de la réaction, par une certaine valeur maximale (fig. 20). On dit de ce phénomène qu'au cours d'un acte élémentaire le système doit surmonter une *barrière de potentiel*.

Etant donné que la voie de réaction coupe nécessairement la ligne des centres, la hauteur de la barrière de potentiel surmontée par le système ne peut être inférieure à celle du point le plus bas de la ligne des centres. C'est pourquoi justement par ce point passe la voie de réaction qui implique que la barrière à surmonter soit la moins haute.

Le point le plus bas de la ligne des centres n'est pas le point du minimum de la surface potentielle. Quand on passe par ce point dans la direction perpendiculaire à la ligne des centres, il est le point du maximum. De la sorte, ce point est le point col sur la surface potentielle.

Un acte élémentaire s'effectue en 10^{-12} à 10^{-13} s. Pendant ce laps de temps les particules entrant en collision n'ont pas le temps de recevoir une énergie quelconque de l'extérieur ni de céder une partie de leur propre énergie. On a donc le droit d'estimer que l'énergie totale d'un système d'atomes en cours de subir une transformation chimique reste intacte durant l'acte élémentaire. Dans ce qui suit, on ramènera conventionnellement au zéro l'énergie potentielle de l'état initial, c.-à-d. que la lecture de l'énergie potentielle se fait à partir de la vallée AB. Dans ce système de lecture, l'énergie potentielle au point col est dans la suite désignée par E.

Il est évident qu'un système d'atomes ne pourra se trouver au point col (ni, à plus forte raison, quelque part ailleurs, à un autre point de la ligne des centres), si son énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle au point col. Même si la totalité de l'énergie cinétique se convertit en énergie potentielle, le système d'atomes ne pourra atteindre la ligne des centres et s'introduire dans la vallée BC. En d'autres termes, un système d'atomes dont l'énergie est inférieure à l'énergie potentielle au point col ne pourra être le siège d'une transformation chimique (comme il sera montré plus bas, l'énergie du système doit être légèrement supérieure à l'énergie potentielle au point col).

La réaction peut également suivre un trajet coupant la ligne des centres au-dessus du point col, mais, pour que cette

voie de réaction puisse avoir lieu, l'énergie du système d'atomes réagissant doit être encore plus importante. Etant donné que la probabilité de tel ou tel état du système décroît rapidement avec l'accroissement d'énergie, le nombre de systèmes capables de franchir la ligne des centres à un point nettement supérieur au point col est faible en comparaison du nombre de systèmes capables de traverser cette ligne à proximité du point col. De ce fait, la quasi-totalité des actes élémentaires réalisables s'effectueront par une voie passant à proximité du point col.

De cette manière, l'état d'un système d'atomes correspondant au point col sur la surface potentielle est un état par lequel (ou, plus précisément, à proximité duquel) passent tous les systèmes d'atomes en cours de subir une transformation chimique. Cet état a reçu le nom d'*état de transition* ou de *complexe activé*.

Une dissertation similaire pourrait être faite également sur un système d'atomes plus complexe, mais elle serait alors de beaucoup moins probante.

On peut dire en guise de conclusion que dans la plupart des réactions élémentaires et quelle que soit la voie de réaction, le système doit inévitablement passer par un certain nombre d'états dont l'énergie potentielle est supérieure à celle qui se manifeste à l'état initial ou à l'état final du système, autrement dit il doit surmonter une certaine barrière de potentiel. La plupart des actes élémentaires qui ont lieu au cours d'une réaction élémentaire quelconque se déroulent suivant les voies ayant la hauteur minimale de cette barrière ou bien suivant quelques voies proches.

L'état intermédiaire d'un système d'atomes, survenant au cours d'un acte élémentaire et dont l'énergie potentielle est maximale pour les voies de réaction passant par cet état mais inférieure à la valeur maximale de l'énergie potentielle pour toute autre voie est appelé état de transition ou complexe activé.

Energie d'activation vraie

L'énergie potentielle pour l'état initial du système étant, comme nous avons déjà mentionné, ramenée au zéro, la hauteur de la barrière de potentiel pour toute voie passant par l'état de transition sera égale à l'énergie potentielle E à l'état de transition.

Il découle d'un examen de l'oscillateur harmonique, effectué au point de vue quanto-mécanique, que l'énergie de vibration des atomes dans les molécules ne peut avoir des valeurs moindres que $^1/_2\, h\nu$ pour chaque vibration (ν étant la fréquence des vibrations). Pour cette raison, l'énergie totale du système à l'état initial ne peut être inférieure à une certaine énergie nulle

$$E_0 = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} h\nu_i$$

où n est le nombre de degrés de liberté de vibration dans ce système; ν_i, les fréquences des vibrations.

Dans un complexe activé l'énergie de vibration ne peut être non plus inférieure à

$$(E_0^{\neq})' = \sum_{j=1}^{n^{\neq}} \frac{1}{2} h\nu_j^{\neq}$$

où $n^{\neq}$ est le nombre de degrés de liberté de vibration dans le complexe activé; $\nu_j^{\neq}$, les fréquences des vibrations. Aussi l'énergie totale du complexe activé est-elle égale ou supérieure à

$$E_0^{\neq} = E + (E_0^{\neq})'$$

La quantité $E_0^{\neq}$ est appelée *énergie au point zéro du complexe activé.*

Si un système d'atomes possède, à l'état initial, une énergie inférieure à $E_0^{\neq}$, il ne pourra franchir la barrière séparant l'état initial d'avec l'état final, car il ne pourra monter à la hauteur de cette barrière *. Un tel système ne peut être le siège d'une réaction chimique, il est chimiquement passif et nécessite l'apport d'une énergie supplémentaire quelconque pour son activation.

La quantité de cette énergie supplémentaire dépend de l'importance de l'énergie que le système possède déjà au moment considéré. Toutefois, étant donné que l'énergie du système initial ne peut être inférieure à son énergie au point zéro, on conçoit que pour activer n'importe quel système, il suffit de lui céder une énergie supplémentaire égale à $E_a = E_0^{\neq} - E_0$. On réserve à cette quantité l'appellation d'*énergie d'activation vraie* de la réaction.

On appelle *énergie d'activation vraie d'un acte élémentaire d'une transformation chimique l'énergie minimale que le système initial doit posséder en dehors de son énergie au point zéro, afin que la transformation chimique en question puisse s'effectuer dans ce système.*

L'énergie d'activation vraie est égale à la différence des énergies au point zéro des états de transition et initial du système

$$E_a = E_0^{\neq} - E_0 \qquad \text{(III.1)}$$

* Cette affirmation est, strictement parlant, impropre. Selon les principes de la mécanique des quanta, même un système dont l'énergie totale est inférieure à l'énergie potentielle au sommet de la barrière, présente une certaine probabilité de passage à l'état final. Un tel passage du système à l'état final, tout en évitant le sommet de la barrière, a reçu le nom d'*effet tunnel* (pénétration quantique). L'effet tunnel est un phénomène purement quanto-mécanique et n'a pas d'analogues en physique classique. La probabilité d'apparition de l'effet tunnel est d'autant plus grande que la barrière est plus basse et plus mince et que la masse de la particule est moindre. Pour cette raison, on peut s'attendre que l'effet tunnel joue un rôle non négligeable dans les phénomènes liés à un saut d'électron, c.-à-d. dans les réactions d'oxydoréduction. Au cours de l'exposition ultérieure l'éventualité d'effet tunnel ne sera pas prise en considération.

D'une façon analogue, l'énergie d'activation vraie de la réaction inverse est égale à

$$E'_a = E_0^{\neq} - E'_0$$

où E'_0 est l'énergie au point zéro des produits de la réaction.

On en déduit que

$$E'_a - E_a = E_0 - E'_0$$

La différence des énergies au point zéro des états initial et final constitue l'énergie dégagée au cours de la réaction en cas où elle s'effectue au zéro absolu. Rapportée à une mole, cette énergie four-

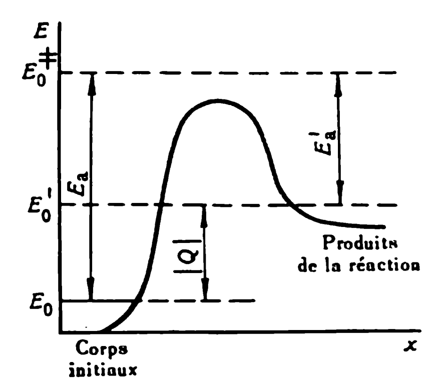


Fig. 21. Rapport entre les énergies d'activation vraies des processus direct et inverse, d'une part, et l'effet thermique de la réaction, d'autre part

nit la valeur de l'effet thermique Q de la réaction opérée au zéro absolu. Par conséquent, la différence entre les énergies d'activation vraies des réactions inverse et directe est égale à l'effet thermique de la réaction intervenant au zéro absolu:

$$E'_a - E_a = Q \qquad \text{(III.2)}$$

(Dans cette formule et dans ce qui suit l'énergie se rapporte à une mole, sauf indications contraires.)

Tout processus donnant lieu à une modification quelconque de l'énergie est exothermique dans un sens et endothermique dans l'autre. L'énergie d'activation vraie du processus exothermique est généralement appelée *barrière d'activation.*

Si E^* est la hauteur de la barrière d'activation, on aura les expressions suivantes pour les directions exothermique et endothermique

$$E_a^{(ex)} = E^* \qquad \text{(III.3)}$$

$$E_a^{(end)} = E^* + |Q| \qquad \text{(III.4)}$$

La figure 21 représente schématiquement la relation entre les énergies d'activation vraies des processus direct et inverse, d'une part, et l'effet thermique de réaction, d'autre part.

§ 2. Théorie des vitesses absolues des réactions

Jusqu'à présent tous les renseignements sur les vitesses des processus chimiques et leurs énergies d'activation proviennent de l'étude expérimentale de la cinétique de ces processus. Les méthodes de calcul adoptées dans la cinétique chimique ne permettent de calculer la vitesse d'une réaction intervenant dans des conditions quelconques (par exemple, à une température et une concentration de réactifs déterminées) que si l'on connaît la vitesse de cette même réaction dans d'autres conditions. Dans des cas isolés on parvient à formuler une relation permettant de calculer, en partant de la vitesse d'une réaction chimique, la vitesse d'une autre réaction similaire, ce qui signifie de fait que la cinétique chimique ne peut calculer qu'un rapport des vitesses de réactions opérées dans des conditions diverses ou un rapport entre les vitesses de réactions apparentées quelconques, c.-à-d. les valeurs relatives de la vitesse.

La possibilité de calculer les vitesses absolues des réactions en partant directement des propriétés des molécules réagissantes revêt pourtant un grand intérêt. La branche de la cinétique chimique qui étudie cette question est connue sous le nom de *théorie des vitesses absolues des réactions.*

Deux problèmes fondamentaux se posent devant la théorie des vitesses absolues des réactions.

Le premier problème consiste à déduire l'équation de la surface potentielle. La résolution de celui-ci se heurte à des difficultés mathématiques considérables, car elle implique l'extension de l'équation de Shrödinger à un système possédant un nombre élevé d'électrons, ce qui est aujourd'hui pratiquement impossible, même si l'on fait appel aux calculatrices électroniques.

Le second problème consiste à établir un rapport entre la vitesse de la réaction et la configuration de la surface potentielle. Ce problème est résolu avec succès par Eyring et Polanyi qui ont proposé ce qu'on appelle *méthode du complexe activé.*

La méthode du complexe activé permet de calculer la vitesse de la réaction, si l'on connaît, à titre de données expérimentales, certains paramètres caractérisant la surface potentielle.

L'équation fondamentale de la méthode du complexe activé est celle qui établit un rapport entre la constante de vitesse et les propriétés de l'état de transition.

Désignons par δ le domaine des états à proximité du sommet de la barrière de potentiel, que l'on peut considérer comme état de transition (voir fig. 20). Dans la plupart des réactions élémentaires le système amené à l'état de transition passera inévitablement à l'état final, c.-à-d. franchira la barrière. Cette conclusion ressort de la dissertation suivante. Il est très peu probable que l'énergie du système soit précisément égale à l'énergie de l'état de transition $E_0^{\neq}$. Si cette énergie est inférieure à $E_0^{\neq}$, ne serait-ce que légèrement, le système n'atteindra jamais l'état de transition. Si, au contraire,

elle est supérieure à $E_0^{\neq}$, si peu que ce soit, le système atteindra l'état de transition avec une certaine réserve d'énergie cinétique, laquelle lui donnera la possibilité de franchir la barrière.

On attribue à l'état de transition une certaine étendue δ finie le long de la voie de réaction. Le système traverse la portion δ en un laps de temps τ. Si, à un certain moment, le système possède $c^{\neq}$ complexes activés par unité de volume, on conçoit que $c^{\neq}/\tau$ complexes activés passeront par unité de temps dans les produits de la réaction. Le nombre de molécules de produits formées par unité de volume et unité de temps n'est autre que la vitesse de la réaction, qui se trouve donc égale à $v = c^{\neq}/\tau$. Il s'ensuit que le problème de détermination de la vitesse de la réaction et, corollairement, de la constante de vitesse de réaction revient à la détermination du temps τ requis pour le franchissement de l'état de transition, et à celle de la concentration $c^{\neq}$ des complexes activés.

Le temps τ est égal au rapport de la longueur du tronçon δ le long de la voie de réaction à la vitesse moyenne de parcours à travers l'état de transition $\bar{u}_x$:

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{u}_x}$$

Le parcours à travers l'état de transition peut être considéré comme un mouvement de translation du système le long de la coordonnée de la réaction. Le nombre de particules dN dont la vitesse suivant la direction x se situe dans l'intervalle u_x, $u_x + du_x$ est déterminé par une formule connue dans la théorie cinétique des gaz

$$dN = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, N e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}\, du_x$$

où N est le nombre total des particules ; m, leur masse. On en déduit, en conformité de la règle de détermination des valeurs moyennes, que la vitesse moyenne des particules migrant dans la direction des valeurs positives de x est égale à

$$\bar{u}_x = \frac{1}{N} \int_0^\infty u_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, N e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}\, du_x =$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}\, du_x^2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, \frac{2kT}{m} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

Par conséquent,

$$\tau = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}} = \delta \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$$

Lors de la détermination de $c^{\neq}$ dans la méthode du complexe activé on s'inspire de l'admission que le passage des complexes activés dans les produits de la réaction ne perturbe pas la distribution de Maxwell-Boltzmann dans le système, ce qui signifie que le rétablissement de cette distribution dérangée par la consommation des complexes activés se produit de beaucoup plus rapidement que la transformation chimique elle-même. Une telle admission permet d'exprimer la concentration de complexes activés par les concentrations de particules réagissantes, les énergies nulles et les sommes statistiques du complexe activé et des particules réagissantes. Le complexe activé pour une réaction entre les particules A, B, etc., peut être considéré comme une quasi-particule composée d'une façon déterminée par les particules A, B, etc. La physique statistique nous enseigne que la relation qui en découle en l'occurrence est la suivante:

$$\frac{c^{\neq}}{c_A c_B} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{z^{\neq}_{tot}}{z_A z_B \ldots}$$

où c_A, c_B, ... sont les concentrations des particules A, B, ... (exprimées par les nombres de particules dans 1 cm³); E_a, la différence des énergies au point zéro du complexe activé et des particules initiales, égale, conformément à (III.1), à l'énergie d'activation vraie; z_A, z_B, ..., les sommes statistiques des particules initiales; $z^{\neq}_{tot}$, la somme statistique du complexe activé.

Le complexe activé se distingue des particules ordinaires par le fait qu'au déplacement suivant l'un de ses degrés de liberté, à savoir suivant la coordonnée de la réaction x, correspond le maximum d'énergie. Pour cette raison, il est admis de présenter la somme statistique du complexe activé sous la forme d'un produit des sommes statistiques pour le déplacement suivant la coordonnée de la réaction par celles pour l'ensemble de tous les autres degrés de liberté

$$z^{\neq}_{tot} = z^{\neq}_x z^{\neq}$$

Si l'on considère le déplacement suivant la coordonnée de la réaction comme un mouvement de translation sur un tronçon d'une étendue δ, la somme statistique $z^{\neq}_x$ s'écrira comme suit:

$$z^{\neq}_x = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \delta$$

Par conséquent,

$$c^{\neq} = c_A c_B \ldots e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \delta \frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots} \qquad \text{(III.5)}$$

et la vitesse de la réaction sera alors:

$$v = \frac{c^{\neq}}{\tau} = c_A c_B \ldots e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{\sqrt{2\pi kT}}{h} \delta \frac{z^{\neq}}{z_A z_B} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\delta}$$

On en tire l'expression définitive pour la constante de vitesse:

$$k=\frac{kT}{h}\cdot\frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots}e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (III.6)$$

C'est la formule fondamentale de la méthode du complexe activé La constante de vitesse qui en résulte s'exprime en unités [$cm^{3(n-1)}/s$] où n est le nombre de particules réagissantes.

Lors de la déduction de la formule on a supposé qu'ayant franchi la barrière, le système n'est plus susceptible de retourner à l'état initial. Or, si la réaction donne naissance à une particule et que la réserve d'énergie de celle-ci soit suffisamment grande, la particule peut se retrouver en état de transition, après quoi revenir à l'état initial. Cette éventualité ne disparaîtra que lorsque le système aura cédé une partie de son énergie à d'autres particules quelconques tout en se désactivant à la suite des collisions avec celles-ci, de sorte que son énergie se trouvera inférieure à $E_0^{\neq}$. De cette manière, chaque système de ce genre présente, généralement parlant, une certaine probabilité, même après avoir franchi l'état initial. Cette probabilité est d'autant plus grande que la pression est moindre, étant donné qu'avec la baisse de pression le nombre de collisions intermoléculaires va décroissant.

En outre, un système amené à l'état de transition ne passe inévitablement à l'état final que si tous ses paramètres varient d'une manière relativement souple et progressive, c.-à-d. à condition que le point représentant l'état du système se déplace doucement sur la surface potentielle. Les processus de ce genre s'appellent *adiabatiques*.

Toutefois, il faut avoir en vue qu'en dehors de l'état fondamental du système, d'autres états excités sont possibles et à chacun d'entre eux correspond sa propre surface potentielle. Dans certains cas, le processus chimique est susceptible de provoquer un changement d'état électronique. C'est ainsi que dans la réaction

$$CO+\dot{\underset{\bullet}{O}} \rightarrow CO_2$$

l'atome d'oxygène possède un spin $s = 1$, conditionné par l'orientation parallèle des deux électrons impairs (de valence) de l'atome O. Pour que la formation de la molécule CO_2 ait lieu, un des spins doit changer son orientation, autrement dit l'état de l'électron dans le système doit se modifier. Une telle transition se fait en saut et le processus devient *non adiabatique*. Dans ce cas, le système, même après avoir atteint le sommet de la barrière énergétique, risque de retourner à l'état initial à cause de la faible probabilité de transition électronique.

Vu ce qui vient d'être dit, lorsqu'il s'agit des processus non adiabatiques et des réactions conduisant à une particule et se déroulant sous des pressions peu élevées, il importe de faire entrer en ligne de compte la probabilité ($\varkappa$) pour que le système qui a atteint

l'état de transition, passe au-delà de celui-ci. Cette probabilité a reçu le nom de probabilité de pénétration. Compte tenu de cette dernière, la formule fondamentale de la méthode du complexe activé prend l'aspect suivant:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots} e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{III.7}$$

Pour pouvoir déterminer les sommes statistiques, il est indispensable de connaître les masses moléculaires, les moments d'inertie et les fréquences des vibrations des molécules initiales et du complexe activé. Etant donné que la masse moléculaire du complexe activé est égale à la somme des masses moléculaires des particules intervenant dans la réaction, le calcul des sommes statistiques progressives figurant dans l'expression pour la constante de vitesse ne présente pas de difficultés. La détermination des moments d'inertie implique la connaissance de la configuration des particules initiales et du complexe activé. A l'heure actuelle, la configuration de nombre de molécules est devenue parfaitement connue à la suite des recherches sur la géométrie des molécules, effectuées par des méthodes d'analyse par diffraction des rayons X, d'électronographie et de neutronographie. Par contre, il n'existe actuellement aucune méthode pour étudier le complexe activé. Pour cette raison, on ne sera en mesure de calculer les sommes statistiques de rotation pour le complexe activé que si l'on formule certaines hypothèses sur la structure du complexe activé. On parvient parfois à effectuer ces calculs avec un degré de précision assez satisfaisant, puisque le complexe activé est un état intermédiaire entre les particules initiales et celles qui constituent les produits de la réaction.

Pour se faire une idée plus nette de l'influence exercée par les sommes statistiques de rotation sur la valeur de la constante de vitesse, on peut écrire la formule de la somme statistique pour un degré de liberté de rotation, en exprimant le moment d'inertie en daltons et angströms (le moment d'inertie dans ce système d'unités est désigné par I_a)

$$z_{\text{rot}}^{(1)} = \frac{2\pi}{h} (2IkT)^{1/2} = \frac{2 \cdot 3,14}{6,62 \cdot 10^{-27}} \left(\frac{2I_a \cdot 10^{-16} \cdot 1,37 \cdot 10^{-16} T}{6,02 \cdot 10^{23}} \right)^{1/2} = \\ = 0,203 \, (I_a T)^{1/2}$$

Par définition, pour chaque molécule

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

où m_i représente les masses des atomes; r_i, les distances séparant les atomes et l'axe d'inertie correspondant de la molécule.

Par conséquent,

$$I_a = \sum_i M_i r_i^2$$

où M_i représente les masses atomiques; r_i, les distances en angströms entre les atomes et l'axe d'inertie des molécules.

Pour les molécules d'une taille modérée cette quantité est de l'ordre des dizaines ou des centaines. De ce fait, aux températures de l'ordre de quelques centaines de degrés Kelvin la somme statistique de rotation pour un degré de liberté est généralement une

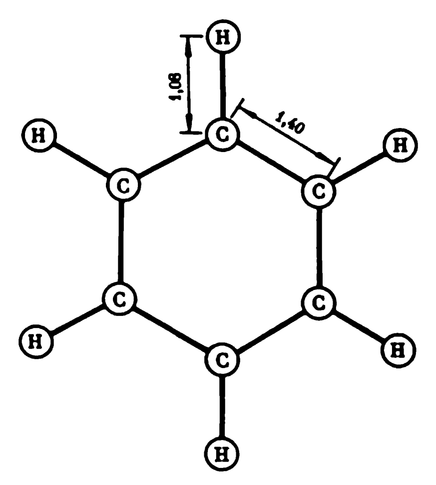


Fig. 22. Modèle de la molécule de benzène

quantité de l'ordre de 10 à 10^2. C'est ainsi que pour la molécule de benzène (fig. 22) le moment d'inertie par rapport à l'axe d'inertie perpendiculaire au plan du noyau benzénique est égal à

$$I_a = 6\,(12\cdot 1{,}40^2 + 2{,}48^2) = 179{,}4$$

La somme statistique de rotation correspondante est égale, pour 300 °K, à

$$z_{\text{rot}}^{(1)} = 0{,}203\,(179{,}4\cdot 300)^{1/2} = 47$$

Il ressort de cet exemple que la prise en considération des sommes statistiques de rotation pendant le calcul des constantes de vitesse par la méthode du complexe activé revêt une grande importance.

On pourra calculer les sommes statistiques de vibration, si l'on connaît toutes les fréquences des vibrations de la particule. Quand il s'agit de molécules, on peut effectuer ces calculs en déterminant lesdites fréquences par voie expérimentale à partir des spectres infrarouges des molécules. Il n'existe point du tout de méthodes pour déterminer les fréquences des vibrations pour le complexe activé. Ces fréquences pourraient être calculées, si l'on connaissait l'équation de la surface potentielle à proximité de l'état de transition. Pourtant, on ne dispose actuellement aucun renseignement

fiable sur les surfaces potentielles. Pour cette raison, la mise en jeu des sommes statistiques de vibrations dans l'équation (III.6) se heurte à de grandes difficultés. Cet état de choses se trouve quelque peu amélioré du fait qu'aux températures peu élevées la somme statistique de vibration différerait peu de l'unité. En effet,

$$z_{vibr} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}$$

Les fréquences des vibrations sont généralement exprimées par les nombres d'onde ω, c.-à-d. qu'à la place de la fréquence ν on met en jeu une quantité inversement proportionnelle à la longueur d'onde

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

c étant la vitesse de la lumière.

De cette manière, l'exposant du terme exponentiel peut prendre l'aspect suivant:

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{h\omega c}{kT} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1{,}37 \cdot 10^{-16}} \cdot \frac{\omega}{T} = 1{,}45 \frac{\omega}{T}$$

Pour une grande majorité des degrés de liberté de vibration les valeurs de ω sont de l'ordre de 10^2 à 10^3 cm^{-1}. C'est ainsi que pour CO_2 les nombres d'onde répondant à quatre degrés de liberté de vibration sont égaux à

$$\omega_1 = \omega_2 = 658 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_3 = 1324 \text{ cm}^{-1}$$
$$\omega_4 = 2320 \text{ cm}^{-1}$$

A la température de 300 °K la somme statistique de vibration de la molécule CO_2 est donc égale à

$$z_{vibr} = \left(1 - e^{-\frac{1{,}45 \cdot 658}{300}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\frac{1{,}45 \cdot 1324}{300}}\right)^{-1} \times$$
$$\times \left(1 - e^{-\frac{1{,}45 \cdot 2320}{300}}\right)^{-1} = 1{,}085$$

c.-à-d. qu'elle n'est que légèrement supérieure à l'unité. Seulement aux températures très élevées, comme c'est le cas de la combustion, les sommes statistiques de vibration deviennent nettement supérieures à l'unité.

L'équation fondamentale de la méthode du complexe activé peut également être écrite d'une autre manière. Pour ce faire, il faut utiliser l'équation de l'isotherme de la réaction chimique, équation écrite avec recours aux sommes statistiques et qui, étant appliquée à la formation du complexe activé à partir des particules initiales, prend l'aspect suivant:

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln \frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots} + RT \ln \frac{c^{\neq}}{c_A c_B \ldots} + E_a$$

On en déduit que la variation du potentiel isobare $\Delta G^{\neq}$ intervenant dans la formation du complexe activé dans les conditions standard, c.-à-d. en cas où les concentrations des particules initiales et des complexes activés se chiffrent par 1 mole/litre, sera égale à

$$\Delta G_0^{\neq} = -RT \ln \frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots} - (n-1)\, RT \ln \frac{N_0}{1000} + E_a$$

n étant le nombre des particules initiales. Il s'ensuit que

$$\frac{z^{\neq}}{z_A z_B \ldots} e^{-\frac{E_a}{RT}} = \left(\frac{N_0}{1000}\right)^{1-n} e^{-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}}$$

En substituant la relation ainsi obtenue dans l'équation (III.7) et en exprimant la concentration en moles par litre, il n'est pas difficile d'amener l'équation fondamentale de la méthode du complexe activé à la forme suivante:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}} \, l^{n-1} \cdot \text{mole}^{(1-n)} \cdot s^{-1} \qquad \text{(III.8)}$$

La quantité $\Delta G_0^{\neq}$ est appelée *énergie d'activation libre.*

Etant donné que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

l'équation (III.8) peut être écrite comme suit:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}} \qquad \text{(III.9)}$$

où $\Delta S_0^{\neq}$ est l'*entropie d'activation*; $\Delta H_0^{\neq}$, l'*enthalpie* ou la *chaleur d'activation.*

Ces quantités représentent respectivement les variations d'entropie et d'enthalpie dans la formation d'une mole de complexes activés pour les concentrations standard des complexes activés et des réactifs.

Lorsqu'il s'agit des réactions gazeuses, on appelle généralement concentration standard celle à laquelle la pression partielle est égale à 1 atm. Dans ce cas, une dissertation analogue conduit aux formules (III.8) et (III.9) mais la constante de vitesse se trouve exprimée en $[\text{atm}^{1-n} \cdot s^{-1}]$.

Les équations (III.8) et (III.9) ne représentent, bien sûr, que les formes variées de l'équation (III.7) et n'apportent rien de nouveau au calcul des constantes de vitesse des réactions.

De beaucoup plus souvent, en comparaison du nombre des cas où il s'agit du calcul des constantes de vitesse à partir des équations (III.8) et (III.9), on se trouve dans l'obligation de résoudre un problème inverse, à savoir déterminer l'énergie d'activation, l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation en partant des constantes de vitesse obtenues par l'étude expérimentale d'une certaine réaction élémentaire. Après avoir trouvé par voie expérimentale la dépen-

dance de la constante de vitesse vis-à-vis de la température, on peut déterminer facilement l'énergie d'activation empirique figurant dans l'équation d'Arrhenius, à l'aide de la relation (II.11) qui peut s'écrire comme suit:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

La substitution de (III.8) dans cette expression conduit à la relation

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G_0^{\neq}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \ln \Delta G_0^{\neq}}{\partial T} \right) =$$

$$= RT + \Delta G_0^{\neq} + T\Delta S_0^{\neq} = RT + \Delta H_0^{\neq}$$

d'où

$$\Delta H_0^{\neq} = E - RT \qquad \text{(III.10)}$$

Il s'ensuit que l'enthalpie d'activation diffère de l'énergie d'activation empirique par une quantité RT (0,6 kcal/mole pour 300 °K ; 2,0 kcal/mole pour 1000 °K).

Si l'on connaît l'enthalpie d'activation, on pourra facilement déduire l'entropie d'activation à partir de la valeur absolue de la constante de vitesse.

Etant donné que la détermination de ces quantités peut être aisément effectuée en se fondant directement sur la dépendance expérimentale de la constante de vitesse vis-à-vis de la température, on fait largement usage en cinétique chimique d'une telle forme de définition de la constante de vitesse.

On se heurte à des difficultés de beaucoup plus graves quand on détermine l'énergie d'activation vraie E_a. Si l'on prend le logarithme de l'équation (III.6) et que l'on différentie ensuite cette équation, il ne sera pas difficile de démontrer, compte tenu que pour tout degré de liberté

$$RT^2 \frac{\partial \ln z_i}{\partial T} = E_i \qquad \text{(III.11)}$$

(E_i étant l'énergie moyenne revenant au degré de liberté considéré; z_i, la somme statistique correspondante), qu'il en résulte la relation suivante:

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT + \sum E_i^{\neq} - \sum E_i + E_a$$

où $\sum E_i^{\neq}$ et $\sum E_i$ sont les énergies moyennes excessives (les surplus par rapport aux énergies point zéro) des particules initiales et du complexe activé, rapportées à une mole.

On a donc:

$$E_a = E - RT - \left(\sum E_i^{\neq} - \sum E_i \right)$$

Les quantités $\sum E_i$ peuvent être déterminées par voie expérimentale pour les corps initiaux, si l'on connaît leurs capacités thermi-

ques dans un intervalle s'étendant de 0 à T °K:

$$\sum E_i = \int_0^T c_V \, dT$$

Elles peuvent également être calculées à partir de la relation (III.11), si l'on connaît les paramètres requis pour le calcul des sommes statistiques.

Pour le calcul de $\sum E_i^{\neq}$ ces deux procédés sont inapplicables, étant donné que les capacités thermiques des complexes activés ne se prêtent pas à la mesure, alors que le calcul des sommes statistiques nécessite la connaissance de l'équation de la surface potentielle.

On ne saurait qu'évaluer approximativement ladite quantité, ne considérant que dans le complexe activé, tout comme dans les molécules ordinaires, l'énergie de vibration est peu élevée et qu'à chaque degré de liberté de translation et de rotation revient une énergie égale à $^1/_2$ RT. Une telle approximation se trouve dans la plupart des cas amplement suffisante, puisque l'erreur qu'elle apporte serait de l'ordre de $^1/_2$ RT, ce qui équivaut à plusieurs centaines de calories, alors que l'erreur commise lors de la mesure de la quantité E se chiffre généralement par 500 à 1000 cal/mole.

§ 3. Réactions bimoléculaires

Les réactions bimoléculaires sont les plus répandues parmi les réactions élémentaires. De plus, l'interprétation des lois régissant le déroulement des réactions mono et trimoléculaires nécessite la mise à profit des concepts adoptés dans la théorie des réactions bimoléculaires. Pour cette raison, on a intérêt à aborder l'étude des processus élémentaires par les réactions bimoléculaires.

Théorie des collisions

Les réactions bimoléculaires, de même que les autres types de réactions élémentaires, peuvent être examinées par la méthode du complexe activé. Toutefois, avant la mise en œuvre de la méthode du complexe activé on a vu apparaître et se généraliser, en ce qui concerne les réactions bimoléculaires, la *théorie des collisions*. Cette théorie, bien qu'étant moins rigoureuse, n'en a conservé pas moins son rôle jusqu'à nos jours à la faveur d'un caractère spectaculaire de ses concepts et grâce à la simplicité des opérations mathématiques pratiquées.

Selon la théorie des collisions, une interaction chimique a lieu à chaque collision des particules réagissantes possédant une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel et mutuellement orientées d'une façon appropriée.

Ainsi donc, conformément à la théorie des collisions, *la vitesse de la réaction bimoléculaire est égale au nombre de collisions des particules réagissantes, par unité de volume et unité de temps, lors desquelles les particules s'entrechoquant soient douées d'une énergie suffisante pour surmonter la barrière de potentiel et mutuellement orientées d'une façon appropriée.*

En envisageant le phénomène de collision de deux particules A et B, on représentera schématiquement ces dernières sous la forme de deux billes de rayons r_A et r_B. Certes, l'idée qu'on a de l'entrée

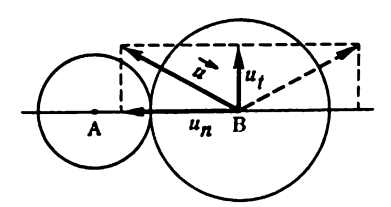


Fig. 23. Collision des particules A et B:

$\vec{u}$ est le vecteur vitesse de mouvement relatif; u_n et u_t, ses composantes normale et tangentielle. Le pointillé représente le vecteur $\vec{u}$ après une collision élastique

en contact de deux particules réelles n'est pas aussi nette que celle du choc entre deux billes. De fait, on peut parler seulement d'un rapprochement des particules à une distance telle qui fasse apparaître une répulsion suffisamment forte entre ces particules. La figure 23 représente les particules au moment de contact.

On utilisera dans ce qui suit un système de coordonnées relatif à l'une des particules, par exemple A. Supposons que le vecteur $\vec{u}$ est la vitesse de mouvement de la particule B dans ce système de coordonnées (vitesse de mouvement relatif de B). AB est la ligne reliant les centres des particules au moment de contact. La projection de $\vec{u}$ sur la direction AB sera désignée par u_n (composante normale de la vitesse), alors que la projection de $\vec{u}$ sur la direction perpendiculaire sera référencée u_t (composante tangentielle de la vitesse).

Lors du rapprochement des particules la composante u_n n'est pas susceptible de conserver intacte sa valeur, et l'énergie cinétique $m^*u_n^2/2$ qui lui correspond se transforme en énergie potentielle *.

Par contre, la composante u_t conditionnant le glissement des particules par rapport l'une à l'autre peut, elle, conserver sa valeur, aussi l'énergie cinétique $m^*u_t^2/2$ qui lui correspond ne subira-t-elle aucune variation appréciable.

---

* Etant donné que l'on envisage un mouvement relatif des particules, on employera ici et plus bas, au lieu des masses m_A et m_B des particules individuelles, la masse m^* égale à $m_A m_B/(m_A + m_B)$.

L'énergie potentielle accumulée par les particules s'entrechoquant est susceptible de se convertir, inversement, en énergie cinétique de translation en sens contraire. Il y aura réflexion de la particule B d'avec la particule A sous un angle égal à celui d'incidence, c.-à-d. qu'il se produira un choc élastique des particules A et B. Toutefois, l'énergie potentielle accumulée au moment de collision peut être également utilisée pour franchir la barrière de potentiel. Dans ce cas il se produira un choc inélastique des particules, accompagnée d'une interaction chimique. Cette éventualité devient possible, si l'énergie cinétique $m^* u_n^2/2$ conditionnée par la composante normale de la vitesse est supérieure à l'énergie potentielle E au sommet de la barrière énergétique, c.-à-d. supérieure à l'énergie d'activation de la réaction.

Cette condition est approximative, car, en dehors de l'énergie de translation, les particules entrant en collision possèdent une énergie de rotation et une énergie de vibration, lesquelles sont susceptibles, elles aussi, de se transformer en énergie potentielle, en facilitant par là le franchissement de la barrière énergétique. Par contre, la partie $m^* u_n^2/2$ d'énergie cinétique risque, au moment de collision, de se convertir en énergie de rotation ou de vibration et sera ainsi soustraite à la réalisation du processus chimique. On peut pourtant profiter de la condition

$$\frac{m^* u_n^2}{2} \geqslant E \tag{III.12}$$

en tant que première approximation pour déduire l'équation traduisant la vitesse de la réaction bimoléculaire.

Section de collision

Lors de la collision les centres des particules se trouvent à une distance $r_A + r_B$, aussi la collision des particules A et B peut-elle être représentée comme un choc entre le centre de la particule B et une sphère fictive S ayant un rayon $r_A + r_B$. L'aire de la section de cette sphère

$$\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$$

sera dans la suite appelée *section de collision*. La section de collision de la particule A avec les particules B donne le rapport entre le nombre de collisions, par unité de temps, de la particule A avec les particules B migrant dans une certaine direction déterminée, d'une part, et l'intensité du courant formé par les particules B, d'autre part, c.-à-d. le rapport au nombre de particules B traversant par unité de temps une surface de 1 cm² disposée perpendiculairement à la direction du courant.

Pour faire une idée plus nette de cette section, on peut la représenter comme l'aire de la base d'un cylindre, à l'intérieur duquel se déplacent les centres des particules heurtées par la particule A.

Si l'on admet qu'à proximité de la particule A il n'y a pas de courbures des trajectoires des particules B, on conçoit que, quel que soit le nombre total des particules B migrant dans une direction déterminée, la particule A ne sera heurtée que par celles dont les centresse trouvent à l'intérieur d'un cylindre, le rayon de la base duquel est égal à $r_A + r_B$ et dont l'axe est parallèle à la direction

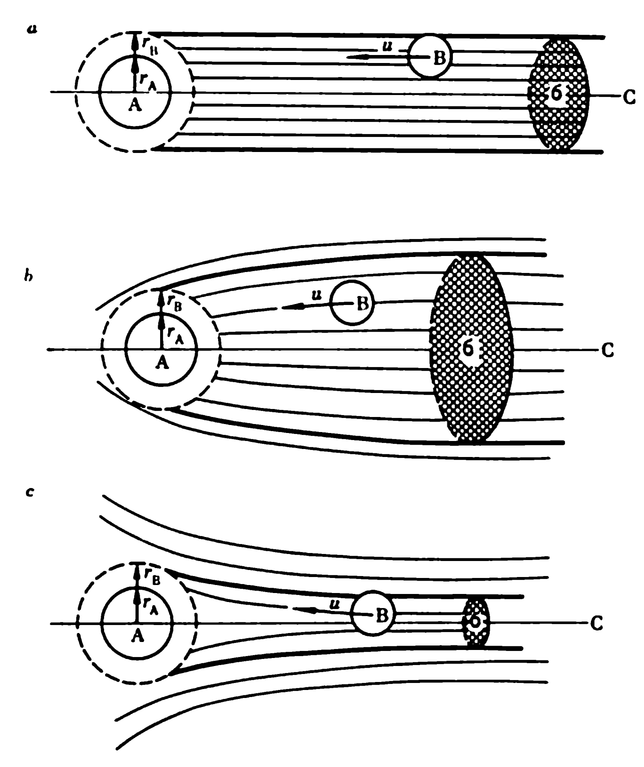


Fig. 24. Section σ de la collision des molécules A et B:
a — s'il n'y a aucune interaction entre A et B: $\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$; *b* — s'il y a attraction entre A et B: $\sigma > \pi (r_A + r_B)^2$; *c* — s'il a y répulsion entre A et B: $\sigma < \pi (r_A + r_B)^2$
($\vec{u}$ est le vecteur vitesse de mouvement relatif des molécules)

de la migration et passe par le centre de la particule A (fig. 24). On en déduit que la section de collision est dans ce cas égale à

$$\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$$

Un examen plus rigoureux implique la prise en considération des courbures de la trajectoire B à proximité de la particule A. S'il y a attraction entre les particules A et B, l'inflexion de la trajectoire aura pour conséquence la collision avec la particule A d'un certain nombre de particules supplémentaire, en dehors de celles dont les centres de gravité se trouvaient à l'intérieur du cylin-

dre dont le rayon de la base est égal à $r_A + r_B$ (fig. 24, *b*). De ce fait, la section de collision deviendra supérieure à $\pi (r_A + r_B)^2$. Il est évident que plus grande est la vitesse de mouvement relatif des particules, moindre sera cet écart et que $\sigma (u)$ sera une fonction décroissante de u. Dans la limite, pour $u \to \infty$, la section de collision $\sigma (u)$ tend à $\pi (r_A + r_B)^2$.

D'une façon analogue, dans le cas où des forces de répulsion s'exercent entre les particules A et B, une partie des particules B dont les centres se trouvent à l'intérieur du cylindre à rayon de la base $r_A + r_B$ ne heurteront pas la particule A (fig. 24, *b*) par suite de la déflexion des trajectoires des particules B à proximité de la particule A, de sorte que la section de collision sera inférieure à $\pi (r_A + r_B)^2$. Dans ce cas, la section de collision ira croissant avec l'augmentation de la vitesse de mouvement relatif, c.-à-d. que $\sigma (u)$ sera une fonction croissante de u, qui tend à $\pi (r_A + r_B)^2$ pour $u \to \infty$.

L'aspect concret de la fonction $\sigma (u)$ est très complexe et elle ne peut être calculée que si l'on connaît la loi régissant l'interaction des particules A et B. C'est pourquoi on admet généralement que $\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$, c.-à-d. qu'elle ne dépend pas de la vitesse.

La valeur de σ pour les molécules gazeuses peut être calculée en partant de la viscosité η du gaz, puisque, conformément à la théorie cinétique moléculaire des gaz,

$$\eta = \frac{Mu}{3\sigma N_0}, \tag{III.13}$$

où σ est la section de collision des molécules gazeuses, égale à $\pi (2r)^2$; M, la masse moléculaire; N_0, le nombre d'Avogadro.

Par conséquent,

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Mu}{3\pi\eta N_0}}$$

et la section de collision des molécules A et B est donc égale à

$$\sigma_{A,B} = \pi \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_A u_A}{3\pi\eta_A N_0}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M_B u_B}{3\pi\eta_B N_0}} \right]^2$$

Avec une précision suffisante aux fins de la cinétique chimique on peut évaluer la quantité $\sigma_{A,B}$ en considérant que le liquide aussi bien que le solide présentent un assemblage compact des molécules. Le volume occupé par une mole (volume molaire) est égal à M/ρ où ρ est la densité du corps en g/cm^3. En même temps, la géométrie enseigne qu'une bille de rayon r (une molécule en l'occurrence) occupe, à condition d'un assemblage compact, un volume de $8r^3/\sqrt{2}$.

D'où l'on déduit que

$$r = \frac{1}{2}\sqrt[3]{1,41 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}\frac{M}{\rho}} = 0,665 \cdot 10^{-8}\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \text{ cm}$$

et que la section de collision est égale à

$$\sigma_{A,B} = 1,39 \cdot 10^{-16}\left[\left(\frac{M_A}{\rho_A}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_B}{\rho_B}\right)^{1/3}\right]^2$$

Nombre de collisions actives

Il ressort de ce qui vient d'être dit que pour déduire l'expression traduisant la vitesse de la réaction bimoléculaire en se basant sur la théorie des collisions, il faut trouver le nombre de collisions par seconde dans 1 cm^3, satisfaisant à l'inégalité (III.12). Ce nombre que l'on appelle *nombre de collisions actives* sera désigné dans ce qui suit par Z_a.

Le nombre total Z de collisions des molécules A avec les molécules B, qui se produisent dans 1 cm^3 en une seconde, est proportionnel au produit du nombre de particules A contenues dans une unité de volume (n_A) par celui de particules B (n_B), c.-à-d. proportionnel au produit des concentrations:

$$Z = Z_0 n_A n_B$$

La quantité Z_0 est la probabilité de collision, l'espace d'une seconde, d'une particule A assumée avec une particule B également assumée, contenues dans un seul et même centimètre cube. Cette quantité a reçu le nom de *facteur de collisions*.

Si l'on considère la particule A comme une particule fixe, Z_0 sera la probabilité de choc d'une certaine particule B prédéterminée contre la particule A. Etant donné que toutes les directions dans l'espace sont équivalentes, on peut se borner, lors de la détermination de cette quantité, à l'examen des particules migrant dans une seule direction quelconque (strictement parlant, des particules dont la direction de migration se situe dans les limites d'un certain angle solide infiniment petit).

Ainsi qu'il a été indiqué plus haut, du nombre total des particules B migrant dans une certaine direction, seules heurteront la particule A celles dont les centres sont situés à l'intérieur d'un cylindre à rayon de la base $R = r_A + r_B$ et dont l'axe passe par le centre de la particule A tout en étant parallèle à la trajectoire B (fig. 25).

Pendant un laps de temps dt la particule A ne sera heurtée que par les particules B qui se trouvaient initialement à une distance non supérieure à udt, autrement dit par les particules enfermées dans un cylindre d'un volume $\pi R^2 udt$. Il s'ensuit que parmi les particules contenues dans 1 cm^3 et migrant dans la direction consi-

dérée, seules heurteront la particule A, en une seconde, celles qui se trouvent dans les limites du volume $\pi R^2 u$. Cette quantité représente donc la probabilité de collision pour une particule dont la

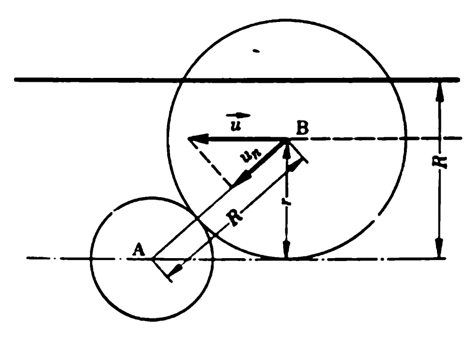


Fig. 25. Modèle de la collision des particules A et B:

$\vec{u}$ est le vecteur vitesse de mouvement relatif des molécules; u_n, sa composante normale; $R = r_A + r_B$ la distance entre les centres des particules A et B entrant en collision; r, la distance entre le trajet de la particule B et l'axe de la section de collision

vitesse relative est égale à u. La médiation pour toutes les valeurs possibles de u fournit la probabilité moyenne de collision, c.-à-d. le facteur de collision

$$Z_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \bar{u} = \sigma \bar{u} \qquad \text{(III.14)}$$

$\bar{u}$ étant la vitesse relative moyenne de migration des particules B Etant donné que la valeur moyenne de la vitesse relative

$$\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2} \qquad \text{(III.15)}$$

on peut récrire (III.14) sous la forme suivante:

$$Z_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2} \qquad \text{(III.16)}$$

Afin de trouver le nombre de collisions actives, il faut déduire l'expression traduisant la probabilité de collision des particules à composante normale de la vitesse $u_n > \sqrt{2E/m^*}$. A cet effet, il est nécessaire de trouver la distribution entre vitesses normales des particules qui s'entrechoquent. Cet examen ne prévoit que la prise en considération des particules migrant dans une seule et même direction. La valeur de u_n dépend alors de u et de la distance r entre la trajectoire de la particule et l'axe de la section de collision (voir fig. 25)

$$u_n = u \frac{\sqrt{R^2 - r^2}}{R} \qquad \text{(III.17)}$$

La distribution maxwellienne entre valeurs de u s'écrit sous la forme suivante:

$$dw_u = 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m^* u^2}{2kT}} du$$

alors que la distribution entre distances prend l'aspect de

$$dw_r = \frac{2r\,dr}{R^2}$$

(rapport de l'aire de la section circulaire $2\pi r dr$, correspondant à la distance r de l'axe de la section à l'aire de la section πR^2). En vertu de l'indépendance des quantités r et u la distribution entre ces deux quantités se présente comme suit:

$$dw_{u,\,r} = 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m^* u^2}{2kT}} \frac{2r}{R^2} dr\,du$$

De la sorte, la probabilité de collision, pour la vitesse relative et la distance r entre l'axe de la section et le trajet de la particule B, est égale à

$$(dZ_0)_{u,\,r} = 4\pi^2 R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^3 e^{-\frac{m^* u^2}{2kT}} \frac{2r}{R^2} du\,dr$$

En passant de u à u_n à l'aide de (III.17) et en l'intégrant par rapport à r dans les limites de 0 à R, il n'est pas difficile de trouver la probabilité de collision des particules ayant la valeur de la composante normale de la vitesse comprise dans l'intervalle u_n, $u_n + du_n$:

$$(dZ_0)_{u_n} = \int_0^R 4\pi^2 R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u_n^3 e^{-\frac{m^* u_n^2}{2kT}\cdot\frac{R^2}{R^2-r^2}} du_n \frac{2R^2 r\,dr}{(R^2-r^2)^2} =$$

$$= 4\pi^2 R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u_n^3\,du_n \int_1^\infty e^{-\frac{m^* u_n^2}{2kT}\cdot\frac{R^2}{R^2-r^2}} d\left(\frac{R^2}{R^2-r^2}\right) =$$

$$= 4\pi^2 R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{2kT}{m^* u_n^2} e^{-\frac{m^* u_n^2}{2kT}} u_n^3\,du_n =$$

$$= 4\pi R^2 \left(\frac{m^*}{4\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m^* u_n^2}{2kT}} u_n\,du_n$$

Si l'on intègre cette expression par rapport à u_n dans les limites de $\sqrt{2E/m^*}$ à ∞, on obtiendra la probabilité de collision active

$$(Z_0)_a = 4\pi R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{\sqrt{2E/m^*}}^\infty e^{-\frac{m^* u_n^2}{2kT}} u_n\,du_n =$$

$$= 4\pi R^2 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{kT}{m^*} e^{-\frac{E}{RT}} = \pi R^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

alors que le nombre de collisions actives sera égal à

$$Z_a = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} n_A n_B$$

L'expression (III.16) peut être également mise à profit pour le calcul de la probabilité de collision Z_0 de deux particules équivalentes, pouvant survenir dans 1 cm^3 en une seconde. La multiplication de Z_0 par n, nombre de particules par unité de volume, donne dans ce cas aussi le nombre de collisions de la particule considérée avec les autres particules, survenant dans 1 cm^3 en une seconde. En même temps, le produit $Z_0 n^2$ fournit, en cas où l'on envisage les collisions entre des particules équivalentes, le nombre double de collisions, étant donné que dans le procédé de calcul adopté chaque collision est comptabilisée deux fois. Aussi le nombre de collisions total entre deux particules équivalentes est-il égal à

$$Z = \frac{Z_0}{2} n^2 = \frac{1}{2} \sigma \bar{u} n^2 = 2\pi r_A^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2} n^2 = 8\pi r_A^2 \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} n^2$$

Etant donné que, pour des particules pas trop volumineuses, la section de collision a une valeur allant à plusieurs dizaines d'angströms carrés, c.-à-d. de l'ordre de 10^{-15} cm^2, et que la vitesse de mouvement relatif a une valeur de 10^4 à 10^5 cm/s, le facteur de collision sera égal à 10^{-10} à 10^{-11} cm^3/s.

Facteur stérique. Vitesse de la réaction bimoléculaire au point de vue de la théorie des collisions

Selon la théorie des collisions, si les particules qui s'entrechoquent sont, lors de la collision active, orientées d'une façon appropriée par rapport l'une à l'autre, il y aura une réaction chimique. La probabilité de la situation où les particules entrant en collision présentent une orientation stérique requise pour le déroulement de la réaction a reçu le nom de *facteur stérique*. Si l'on désigne le facteur stérique d'une réaction par p, le nombre d'actes de la transformation chimique intervenant dans 1 cm^3, c.-à-d. la vitesse v de la réaction sera égale à

$$v = pZ_0 e^{-\frac{E}{RT}} n_A n_B \tag{III.18}$$

où E est la hauteur de la barrière de potentiel, ramenée à une mole.

Etant donné que les quantités p, Z_0, E ne dépendent pas de la concentration, la vitesse de la réaction bimoléculaire se trouve proportionnelle au produit des concentrations des réactifs. La réaction bimoléculaire est donc une réaction du deuxième ordre. La constante de vitesse pour la réaction bimoléculaire sera alors:

$$k = pZ_0 e^{-\frac{E}{RT}} \tag{III.19}$$

De cette manière, la théorie des collisions conduit à l'équation d'Arrhenius en ce qui concerne la dépendance de la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire à l'égard de la température. A la quantité pZ_0 qui ne dépend pas ou, plus précisément, dépend peu de la température on réserve l'appellation de *facteur préexponentiel*. Etant donné que p, par son sens physique, est toujours inférieur à l'unité, le facteur préexponentiel ne doit pas, conformément à la théorie des collisions, dépasser 10^{-10} cm³/s.

L'équation (III.19) pour la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire est valable aussi bien pour les réactions se déroulant en phase gazeuse que pour celles intervenant en solution. Il en est de même de l'expression (III.14) pour Z_0. Par contre, l'expression (III.15) traduisant la vitesse moyenne et déduite pour un gaz parfait n'est plus valable. Cette formule n'en est pas moins utilisée, à titre approximatif, pour évaluer l'ordre de la valeur du facteur de collisions en solution, car il n'y a aucun fondement de s'attendre à de fortes différences entre les valeurs de la vitesse de migration d'une seule et même sorte de particules en solution et en phase gazeuse.

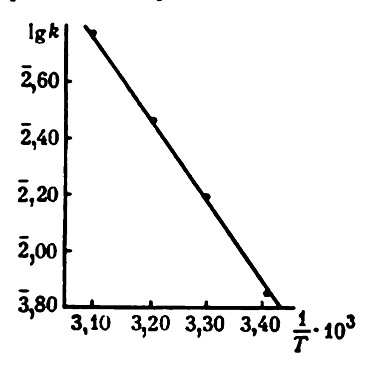


Fig. 26. Dépendance, en coordonnées d'Arrhenius, de la constante de vitesse pour la réaction

$$C_5H_5N + CH_3I \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_5H_5NCH_3]^+ + I^-$$

opérée dans le tétrachloréthane vis-à-vis de la température (selon Esseks et Gelormini)

La valeur de pZ_0 pourra être déterminée, si la constante de vitesse est mesurée à plusieurs températures. Alors, ayant calculé l'énergie d'activation (voir chapitre II), on peut trouver pZ_0 en partant de la valeur de k à une certaine température.

La cinétique de la réaction entre la pyridine et l'iodure de méthyle dans le tétrachloréthane peut servir d'exemple

$$C_5H_5N + CH_3I \rightarrow C_5H_5NCH_3^+ + I$$

Les constantes de vitesse pour cette réaction, mesurées à quatre températures différentes, sont égales à

T, °C	19,9	29,9	39,9	50,0
$k\cdot 10^2$ (litre·mole^{-1}·mn^{-1})	0,713	1,50	3,05	5,89

La figure 26 représente la dépendance de k vis-à-vis de la température absolue T en coordonnées d'Arrhenius. D'après l'inclinaison de la droite obtenue on détermine l'énergie d'activation

$$E = 4{,}57\xi\,|\mathrm{tg}\,\alpha| = 4{,}57\cdot 1{,}43\cdot 2000 = 13\,400 \text{ cal/mole}$$

ξ étant ici le rapport entre les échelles choisies, portées sur l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées.

La droite en coordonnées d'Arrhenius est décrite par l'équation

$$\lg k = \lg (pZ_0) - \xi \mid \operatorname{tg} \alpha \mid \frac{10^3}{T} = \lg (pZ_0) - 2{,}86 \frac{10^3}{T}$$

Alors, d'après les coordonnées de n'importe quel point situé sur la ligne droite, par exemple:

$$\lg k = 3{,}88 \quad \text{pour} \quad (1/T) \cdot 10^3 = 3{,}40$$

il n'est pas difficile de trouver le facteur préexponentiel

$$\lg (pZ_0) = \bar{3}{,}88 + 2{,}86 \cdot 3{,}40 = 7{,}60$$

Par conséquent,

$$pZ_0 = 4{,}1 \ 10^7 \ \text{litre} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} = \frac{4{,}1 \cdot 10^7}{60 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{20}} \ \text{cm}^3/\text{s} = $$
$$= 1{,}13 \cdot 10^{-15} \ \text{cm}^3/\text{s}$$

En profitant de la formule (III.14), on peut trouver la valeur de Z_0 puis déterminer, à partir de la valeur de pZ_0 établie expérimentalement, le facteur stérique de la réaction. Ainsi, pour le cas considéré la masse moléculaire de la pyridine $M_A = 79$, la densité $\rho_A = 0{,}98$ g/cm³, la masse moléculaire de l'iodure de méthyle $M_B = 142$, la densité $\rho_B = 2{,}28$ g/cm³. La masse moléculaire réduite

$$M^* = \frac{79 \cdot 142}{221} = 50{,}7$$

et la section de collision (voir p. 80) est donc égale à

$$\sigma = 1{,}39 \ 10^{-16} \left[\left(\frac{79}{0{,}98} \right)^{1/3} + \left(\frac{142}{2{,}28} \right)^{1/3} \right]^2 = 9{,}5 \cdot 10^{-15} \ \text{cm}^2$$

La vitesse relative de migration des molécules pour une température de 35 °C, moyenne dans l'intervalle de température étudié, est égale à

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 308}{3{,}14 \cdot 50{,}7}} = 3{,}58 \cdot 10^4 \ \text{cm/s}$$

On en déduit que

$$Z_0 = \sigma \bar{u} = 3{,}58 \cdot 10^4 \cdot 9{,}5 \cdot 10^{-15} = 3{,}4 \cdot 10^{-10} \ \text{cm}^3/\text{s}$$

En conséquence, le facteur stérique p est égal à

$$p = \frac{1{,}13 \cdot 10^{-15}}{3{,}4 \cdot 10^{-10}} = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$$

Calcul des facteurs préexponentiels et des facteurs stériques par la méthode du complexe activé

Les réactions bimoléculaires peuvent être également étudiées par la méthode du complexe activé, selon laquelle la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire est:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A z_B} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Les sommes statistiques de translation pour les particules initiales et pour le complexe activé peuvent être calculées à partir des équations:

$$(z_A)_{trans} = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}; \quad (z_B)_{trans} = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$(z^{\neq})_{trans} = \left(\frac{2\pi (m_A + m_B) kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

Il s'ensuit que le facteur préexponentiel est égal à

$$k_0 = \varkappa \frac{kT}{h} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{-3/2} \frac{z^{\neq}_{rot} z^{\neq}_{vibr}}{(z_A)_{rot} (z_A)_{vibr} (z_B)_{rot} (z_B)_{vibr}}$$

Pour une réaction à $\varkappa = 1$, en négligeant les sommes statistiques de vibration qui sont, en règle générale, proches de l'unité, il n'est pas difficile de déduire que

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \cdot \frac{z^{\neq}_{rot}}{(z_A)_{rot} (z_B)_{rot}} \quad \text{(III.20)}$$

En se basant sur cette formule et en avançant certaines hypothèses sur la configuration du complexe activé, on peut calculer approximativement le facteur préexponentiel et le facteur stérique de la réaction. La théorie des collisions n'offre point cette possibilité, et si l'on ne sort pas de ses cadres, on ne parvient à déterminer le facteur stérique que de façon empirique, à partir de la valeur du facteur préexponentiel trouvée par voie expérimentale.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous le calcul du facteur préexponentiel et du facteur stérique pour la réaction

$$C_2H_4 + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}_2H_4Cl$$

Le calcul des sommes statistiques de rotation de l'éthylène et du complexe activé sera effectué suivant la formule

$$z_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\gamma h^3}$$

où I_x, I_y, I_z sont les moments d'inertie de la particule par rapport aux axes principaux d'inertie; γ, le nombre de symétrie indiquant combien de modes indépendants existe-t-il pour faire coïncider la particule avec elle-même. Pour l'éthylène $\gamma = 4$ et pour le complexe activé $\gamma = 1$.

Les figures 27 et 28 représentent la molécule d'éthylène et la configuration hypothétique du complexe activé. Lors de la simulation du complexe activé les suppositions suivantes ont été faites:

1° La liaison C—C a une longueur de 1,44 Å, valeur moyenne relativement à la longueur de la liaison C=C dans l'éthylène

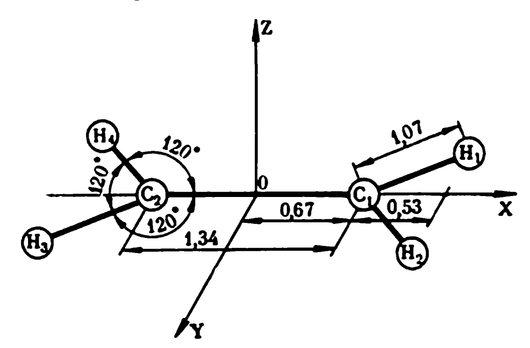


Fig. 27. Modèle de la molécule d'éthylène

(1,34 Å) et celle de la liaison C—C s'établissant dans le radical libre $\dot{C}_2H_4Cl$ (1,54 Å) formé. Toutes les liaisons C—H conservent une longueur de 1,07 Å.

2° Les angles ayant pour sommet l'atome C_1:

$$\angle H_1C_1C_2 = \angle H_2C_1C_2 = \angle H_1C_1H_2 = 115°$$

ce qui représente la valeur moyenne entre 120° dans l'éthylène et 109° dans $\dot{C}_2H_4Cl$; les angles ayant pour sommet C_2 conservent les valeurs de 120°.

3° L'atome Cl se rapproche de la molécule d'éthylène dans une direction perpendiculaire au plan de la molécule d'éthylène, et dans le complexe activé $\angle ClC_1C_2 = 100°$, valeur moyenne entre l'angle droit et 109°, comme c'est le cas du radical libre qui se forme. La distance entre Cl et C_1 est admise égale à 2,00 Å, chiffre légèrement supérieur à celui qui a lieu pour $\dot{C}_2H_4Cl$.

Pour le calcul des moments d'inertie de l'éthylène et du complexe activé, il est pratique de choisir comme système initial celui des coordonnées à axe OX orienté suivant la liaison C—C, axe OY situé dans le plan $H_3C_2H_4$ (pour la molécule d'éthylène c'est le plan de la molécule tout entière) et perpendiculaire à la liaison C—C, et axe OZ perpendiculaire au plan $H_3C_2H_4$, l'origine des coordonnées étant située au milieu de la liaison C—C.

Dans ce système de coordonnées les atomes d'éthylène ont les coordonnées x_i, y_i, z_i, et les atomes de complexe activé, les coordonnées $x_i^{\neq}$, $y_i^{\neq}$, $z_i^{\neq}$, citées dans le *Tableau 3*. Les coordonnées des atomes d'éthylène et des atomes H_3, H_4, C_1, C_2, Cl de complexe

activé sont déterminées directement à partir des valeurs admises des longueurs de liaison et des angles entre liaisons. Les coordonnées des atomes H_1 et H_2 sont trouvées en se fondant sur les considérations suivantes.

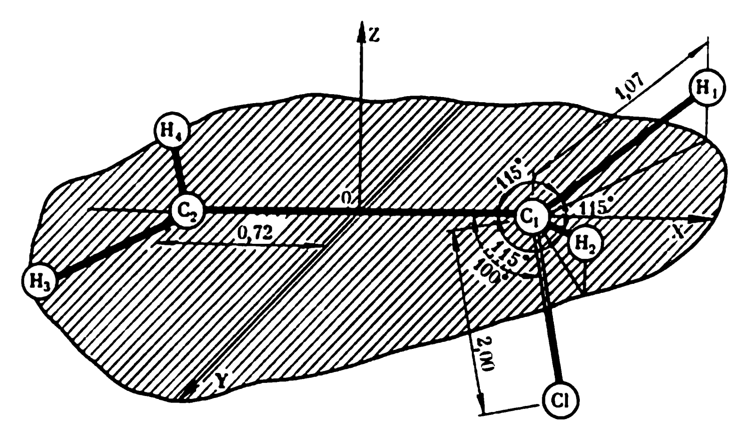


Fig. 28. Conformation présumée du complexe activé intervenant dans la réaction $C_2H_4 + Cl \rightarrow C_2H_4Cl$

La géométrie analytique enseigne que la longueur d'un tronçon compris entre deux points à coordonnées x_0, y_0, z_0 et x_1, y_1, z_1 est égale à

$$l_1 = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 + (z_1 - z_0)^2}$$

et que l'angle φ entre deux tronçons dont l'origine commune se trouve au point x_0, y_0, z_0 et qui aboutissent aux points x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 respectivement est déterminé par la relation

$$(x_1 - x_0)(x_2 - x_0) + (y_1 - y_0)(y_2 - y_0) + \\ + (z_1 - z_0)(z_2 - z_0) = l_1 l_2 \cos \varphi$$

En appliquant ces formules aux tronçons C_1H_1, C_1H_2 et C_1O (O est l'origine des coordonnées), il est assez facile d'obtenir les équations traduisant les coordonnées x, $-y$, z de l'atome H_1 et x, y, z de l'atome H_2

$$(x - 0{,}72)^2 + y^2 + z^2 = 1{,}07^2$$

$$(x - 0{,}72)^2 - y^2 + z^2 = 1{,}07^2 \cos 115^\circ$$

$$-(x - 0{,}72)\,0{,}72 = 1{,}07 \cdot 0{,}72 \cos 115^\circ$$

La solution de ces équations donne les coordonnées de H_1 et H_2, citées dans le *Tableau 3*.

Dans le cas de l'éthylène le système de coordonnées $OXYZ$ passe par le centre de gravité de la molécule, alors que les axes des coordonnées sont orientés suivant les axes de symétrie de la molécule. Ces axes sont les axes principaux d'inertie et la détermination du produit $I_x I_y I_z$ revient à la détermination des moments d'inertie

par rapport aux axes OX, OY et OZ:

$$I_x^{(A)} = \sum_i M_i r_{xi}^2 = \sum_i M_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_y^{(A)} = \sum_i M_i r_{yi}^2 = \sum_i M_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_z^{(A)} = \sum_i M_i r_{zi}^2 = \sum_i M_i (x_i^2 + y_i^2)$$

Puisque $M_G = 12$, $M_H = 1$, on a:

$$I_x^{(A)} = 4 \cdot 1 \cdot 0{,}93^2 = 3{,}46$$

$$I_y^{(A)} = 4 \cdot 1 \cdot 1{,}20^2 + 2 \cdot 12 \cdot 0{,}67^2 = 16{,}6$$

$$I_z^{(A)} = 4 \cdot 1\,(1{,}20^2 + 0{,}93^2) + 2 \cdot 12 \cdot 0{,}67^2 = 20{,}0$$

$$I_x^{(A)} I_y^{(A)} I_z^{(A)} = 3{,}46 \cdot 16{,}6 \cdot 20{,}0 = 1145$$

Pour le calcul du produit $I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq}$, on peut profiter de la relation

$$I_x I_y I_z = \begin{vmatrix} I'_x & -I'_{xy} & -I'_{xz} \\ -I'_{xy} & I'_y & -I'_{yz} \\ -I'_{xz} & -I'_{yz} & I'_z \end{vmatrix}$$

où I'_x, I'_y, I'_z sont les moments d'inertie par rapport à trois axes choisis arbitrairement et perpendiculaires entre eux, passant par le centre de gravité de l'entité ; I'_{xy}, I'_{xz}, I'_{yz} sont les produits de l'inertie par rapport à ces mêmes axes

$$I'_{xy} = \sum_i M_i x'_i y'_i; \quad I'_{xz} = \sum_i M_i x'_i z'_i; \quad I'_{yz} = \sum_i M_i y'_i z'_i$$

Afin de pouvoir mettre à profit cette relation, il est indispensable de passer à un système de coordonnées qui soit en rapport avec le centre de gravité. En qualité d'un tel système de coordonnées on peut utiliser un système $OX'Y'Z'$ ayant des axes parallèles aux axes OX, OY et OZ. Les coordonnées du centre de gravité du complexe activé dans le système de coordonnées $OXYZ$ se prêtent aisément à la détermination à partir des relations

$$x^* = \frac{\sum_i M_i x_i^{*}}{\sum_i M_i}$$

$$y^* = \frac{\sum_i M_i y_i^{*}}{\sum_i M_i}$$

$$z^* = \frac{\sum_i M_i z_i^{*}}{\sum_i M_i}$$

Elles sont respectivement égales à $x^* = 0{,}60$; $y^* = 0$; $z^* = -1{,}08$ (pour ce calcul on admet que $M_{Cl} = 35$). Les coordonnées des atomes constituant le complexe activé dans le système de coordonnées $OX'Y'Z'$ — x'_i, y'_i, z'_i — figurent elles aussi dans le *Tableau 3*.

Tableau 3

Coordonnées (en Å) des atomes d'éthylène x_i, y_i, z_i et du complexe activé x''_i, y''_i, z''_i dans le système de coordonnées $OXYZ$ et des atomes du complexe activé dans un système de coordonnées lié à son centre de gravité x'_i, y'_i, z'_i

Coordonnées	C_1	C_2	H_1	H_2	H_3	H_4	Cl
x_i	0,67	—0,67	1,20	1,20	—1,20	—1,20	—
y_i	0	0	—0,93	0;93	0,93	—0,93	—
z_i	0	0	0	0	0	0	—
x''_i	0,72	—0,72	1,17	1,17	—1,25	—1,25	1,07
y''_i	0	0	—0,90	0,90	0,93	—0,93	0
z''_i	0	0	0,36	0,36	0	0	—1,97
x'_i	0,12	—1,32	0,57	0,57	—1,85	—1,85	0,47
y'_i	0	0	—0,90	0,90	0,93	—0,93	0
z'_i	1,08	1,08	1,44	1,44	1,08	1,08	—0,89

Les valeurs des moments d'inertie et des produits d'inertie dans le système de coordonnées $OX'Y'Z'$, valeurs calculées à partir de celles des x'_i, y'_i, z'_i, sont égales à

$$I^{\neq}_{x'} = 65{,}4; \quad I^{\neq}_{y'} = 98{,}7; \quad I^{\neq}_{z'} = 39{,}8$$

$$I^{\neq}_{x'y'} = I^{\neq}_{y'z'} = 0; \quad I^{\neq}_{x'z'} = -33{,}6$$

$$I^{\neq}_x I^{\neq}_y I^{\neq}_z = \begin{vmatrix} 65{,}4 & 0 & 33{,}6 \\ 0 & 98{,}7 & 0 \\ 33{,}6 & 0 & 39{,}8 \end{vmatrix} = 1{,}52 \cdot 10^5$$

La substitution dans la formule (III.20) de l'expression traduisant les sommes statistiques de rotation conduit, après les réductions, à la formule

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \cdot \frac{\gamma \, (I^{\neq}_x I^{\neq}_y I^{\neq}_z)^{1/2}}{(I^{(A)}_x I^{(A)}_y I^{(A)}_z)^{1/2}}$$

La substitution des valeurs obtenues pour les produits des moments d'inertie donne:

$$k_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^3/s}$$

Pour obtenir la valeur du facteur stérique, il faut définir le facteur de collisions. Pour la détermination de la section de collision, on peut recourir à des données relatives à la viscosité de Cl_2 et C_2H_4:

$$\eta_{Cl_2} = 1{,}33 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Po}\ (20\ ^\circ\mathrm{C})$$

$$\eta_{C_2H_4} = 1{,}01 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{Po}\ (20\ ^\circ\mathrm{C})$$

Ce qui donne, suivant la formule (III.13)

$$r_{Cl_2} = 2{,}63\ \text{Å}$$

$$r_{C_2H_4} = 2{,}4\ \text{Å}$$

Si l'on admet que le volume revenant à un atome Cl est le même tant en cas de chlore atomique qu'en cas de chlore moléculaire, les dimensions linéaires de l'atome Cl devront être de $\sqrt[3]{2}$ fois moindres que celles de la molécule Cl_2:

$$r_{Cl} = \frac{2{,}63}{\sqrt[3]{2}} = 2{,}08\ \text{Å}$$

et, partant,

$$Z_0 = 3{,}14\,(2{,}63 + 2{,}08)^2 \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 298}{3{,}14 \cdot 15{,}6}}\,10^{-16} = 4{,}45 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{cm^3/s}$$

On en déduit que le facteur stérique est égal à

$$p = k_0/Z_0 = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$$

Dans le cas le plus simple — lorsqu'il y a interaction de deux atomes — les degrés de liberté de rotation pour les particules initiales sont nuls, alors que le complexe activé est une entité diatomique.

Le moment d'inertie du complexe activé par rapport au centre de gravité est égal à

$$I = m_A x_A^2 + m_B x_B^2$$

où x_A et x_B sont les distances entre les centres des atomes A et B et le centre de gravité du complexe activé (fig. 29). Selon la définition du centre de gravité,

$$m_A x_A = m_B x_B$$

Compte tenu que

$$x_A + x_B = r_A + r_B$$

il est facile d'obtenir, à l'issue de transformations peu complexes:

$$x_A = \frac{m_B}{m_A + m_B}(r_A + r_B); \quad x_B = \frac{m_A}{m_A + m_B}(r_A + r_B)$$

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}(r_A + r_B)^2 = m^* (r_A + r_B)^2$$

Pour une particule diatomique possédant deux degrés de liberté de rotation, on a :

$$(z^{\neq})_{rot}=\frac{8\pi^2kT}{h^2}I=\frac{8\pi^2kT}{h^2}m^*(r_A+r_B)^2=\frac{8\pi kT}{h^2}m^*\sigma$$

En substituant cette expression dans (III.20), on parvient facilement à démontrer que

$$k_0=\sigma\left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2}=Z_0$$

Il s'ensuit qu'en cas de réactions entre deux atomes le facteur préexponentiel calculé par la méthode du complexe activé coïncide avec le facteur de collisions.

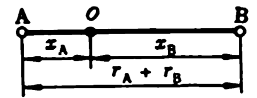


Fig. 29. Complexe activé résultant de la collision de deux atomes A et B (*O* est le centre de gravité du complexe activé)

Dans les cas plus compliqués les particules initiales possèdent, elles aussi, un moment d'inertie. Si l'on admet que tous les moments d'inertie et, partant, les sommes statistiques de rotation également, ont des valeurs d'un même ordre, on pourra alors écrire d'une façon approximative, en désignant par $z_{rot}^{(1)}$ la valeur moyenne de la somme statistique pour un degré de liberté :

$$k_0=\frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}k^{1/2}(m^*)^{3/2}T^{1/2}}(z_{rot}^{(1)})^{(j^{\neq}-j_A-j_B)}$$

où $j^{\neq}$, j_A, j_B sont les nombres de degrés de liberté de rotation pour le complexe activé et les particules A et B respectivement. Dans la même approximation

$$Z_0=\frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}k^{1/2}(m^*)^{3/2}T^{1/2}}(z_{rot}^{(1)})^2$$

D'où l'on déduit

$$k_0\approx Z_0(z_{rot}^{(1)})^{j^{\neq}-j_A-j_B-2}$$

alors que le facteur stérique sera égal à

$$p=(z_{rot}^{(1)})^{j^{\neq}-j_A-j_B-2} \qquad \text{(III.21)}$$

Dans le *Tableau 4* sont présentées les valeurs de $j^{\neq}-j_A-j_B-2$ pour divers types de réactions bimoléculaires.

Tableau 4

Nombres de degrés de liberté de rotation pour les particules initiales et le complexe activé

Particule A	j_A	Particule B	j_B	Configuration du complexe activé	$j^{\neq}$	$j^{\neq} - j_A - j_B - 2$
Atome	0	Atome	0	linéaire	2	0
Idem	0	Particule linéaire	2	non linéaire linéaire	3 2	—1 —2
Idem	0	Particule non linéaire	3	non linéaire	3	—2
Particule linéaire	2	Particule linéaire	2	non linéaire linéaire	3 2	—3 —4
Idem	2	Particule non linéaire	3	non linéaire	3	—4
Particule non linéaire	3	Idem	3	non linéaire	3	—5

Etant donné que la somme statistique de rotation pour un degré de liberté est proportionnelle à $\sqrt{T}$, le facteur stérique sera, lui aussi, fonction de la température. S'il s'agit de l'interaction de deux particules non linéaires, on constate que, conformément à (III.21), $p \sim \sqrt{T^{-5}}$ et qu'en conséquence la valeur du facteur préexponentiel décroît proportionnellement au carré de la température absolue.

Cet état de choses doit être pris en considération lors de la détermination de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel à partir des données expérimentales. En effet, l'expression pour la constante de vitesse, qui tient compte de la dépendance du facteur préexponentiel vis-à-vis de la température, prend l'aspect suivant:

$$k = aT^{1/2\,(j^{\neq} - j_A - j_B - 2) + \frac{1}{2}} e^{-\frac{E_a}{RT}} = aT^{1/2\,(j^{\neq} - j_A - j_B - 1)} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Il s'ensuit que, conformément à (II.13), l'énergie d'activation empirique est égale à

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = E_a + \frac{1}{2} (j^{\neq} - j_A - j_B - 1) RT$$

On en déduit que

$$E_a = E + \frac{1 + j_A + j_B - j^{\neq}}{2} RT \qquad \text{(III.22)}$$

En cas d'interaction de deux particules non linéaires $E_a = E + 2RT$, ce qui se traduit, à 500 °K, par une différence de 2 kcal/mole entre les valeurs de E et E_a.

Si aucune barrière énergétique n'intervient dans le déroulement de la réaction ($E_a = 0$), E pourra avoir une valeur négative, c.-à-d. que la constante de vitesse ira décroissant avec l'élévation de température.

Il convient de noter que les mesures de l'énergie d'activation sont généralement effectuées dans un intervalle de températures relativement étroit (plusieurs dizaines de degrés) et que la variation de l'énergie d'activation empirique avec la température est peu importante (pour une variation de température de 100 °C la valeur de E se modifiera de 200 kcal). De ce fait, malgré les écarts à la loi d'Arrhenius, les points expérimentaux constituent une droite en coordonnées d'Arrhenius, si l'on fait abstraction des erreurs de mesure. D'après la pente de cette droite on détermine l'énergie d'activation empirique E, à partir de laquelle on peut calculer suivant (III.22) l'énergie d'activation vraie E_a.

L'expression pour la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire, aussi bien que de toute autre réaction, peut s'écrire sous la forme suivante (III.9):

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^{\neq}}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{E-RT}{RT}} = e\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

(on envisage le cas où le coefficient de transmission $\varkappa \approx 1$). Par conséquent, le facteur préexponentiel peut être traduit par l'équation

$$k_0 = e\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}}$$

et le facteur stérique est égal à

$$p = e\frac{kT}{hZ_0} \cdot \frac{1000}{N_0} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}}$$

où N_0 est le nombre d'Avogadro (le facteur $1000/N_0$ apparaît du fait que Z_0 s'exprime en cm^3/s, alors que la constante de vitesse, présentée sous sa forme thermodynamique, s'obtient en litre/mole·s).

Etant donné que le facteur de collisions varie peu quand on passe d'une réaction à l'autre, on constate qu'il existe un rapport direct entre les valeurs du facteur stérique et de l'entropie d'activation, l'accroissement d'entropie d'activation faisant augmenter le facteur stérique de la réaction. C'est pourquoi le facteur stérique est parfois appelé *facteur entropique.*

§ 4. Réactions monomoléculaires

Selon la théorie du complexe activé, la constante de vitesse d'une réaction monomoléculaire qui est une réaction du premier ordre est égale à

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A} e^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(III.23)}$$

On peut considérer *grosso modo* cette expression, de même qu'en cas des réactions bimoléculaires, comme une forme de l'équation d'Arrhenius, le facteur préexponentiel étant égal à

$$k_0 = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A} \tag{III.24}$$

Les masses du complexe activé et de la particule initiale coïncident en cas des réactions monomoléculaires. De ce fait, les sommes statistiques de translation du complexe activé et de la particule initiale sont égales et se réduisent. Les sommes statistiques de rotation diffèrent peu entre elles, puisque les configurations du complexe activé et de la particule initiale sont, en règle générale, presque identiques. Si les sommes statistiques de vibration diffèrent peu de l'unité, c.-à-d. que pour toutes les fréquences dans la particule initiale et dans le complexe activé $h\nu/kT \gg 1$, on aura pour un processus à $\varkappa \approx 1$:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \approx 2 \cdot 10^{10} T \cdot s^{-1}$$

Pour les réactions monomoléculaires et la gamme de températures ordinaire, k_0 est en l'occurrence de l'ordre de 10^{13} s^{-1}.

Aux températures élevées ou en cas des vibrations à faible fréquence, lorsque $h\nu/kT < 1$, la somme statistique de vibration est:

$$z_{vibr} = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu}$$

Si la particule initiale aussi bien que le complexe activé présentent de telles vibrations, les sommes statistiques de vibration correspondantes se réduiseront mutuellement dans l'expression (III.24) et le facteur préexponentiel restera égal à kT/h.

Or, s'il s'agit d'une vibration qui se transforme, dans le complexe activé, en un déplacement le long de la coordonnée de la réaction, on ne trouvera le facteur correspondant que dans l'expression pour la somme statistique z_A. En supposant que tous les autres facteurs figurant dans les sommes statistiques $z^{\neq}$ et z_A sont sensiblement égaux, on peut estimer que

$$\frac{z^{\neq}}{z_A} = \frac{1}{z_{vibr}} = \frac{h\nu}{kT}$$

On en déduit que, sans tenir compte du coefficient de transmission,

$$k_0 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A} \approx \nu \tag{III.25}$$

Il en ressort qu'aux températures élevées ou en cas de rupture des liaisons à faible fréquence des vibrations le facteur préexponentiel est sensiblement égal à la fréquence des vibrations s'exerçant dans la direction de la coordonnée de la réaction, par exemple la fréquence des vibrations de la liaison subissant la rupture. Pour cette raison, le facteur préexponentiel est parfois appelé *facteur de fréquence*.

Etant donné que les vibrations des atomes dans les molécules sont caractérisées par des nombres d'onde ω compris entre 100 et 3000 cm^{-1}, les valeurs des facteurs préexponentiels dans les réactions monomoléculaires peuvent osciller de $3 \cdot 10^{12}$ à $3 \cdot 10^{14}$ s^{-1}, chiffres qui diffèrent peu de la valeur de kT/h.

La méthode exposée d'examen des réactions monomoléculaires implique que la distribution de Maxwell-Boltzmann soit en vigueur dans le système tout au long du processus. Or, cette distribution provient de l'égalité entre la vitesse de formation des molécules actives et celle de leur conversion inverse en molécules inactives (désactivation)

$$A + A \rightleftharpoons A^* + A$$

A étant une molécule inactive; A*, une molécule active.

En désignant la constante de vitesse d'activation par k_a et la constante de vitesse de désactivation par k_d, nous obtenons, pour la distribution de Maxwell-Boltzmann,

$$k_a [A]^2 = k_d [A] [A^*]$$

Une partie de molécules actives se convertissant en produits de la réaction à une constante de vitesse k_r, cette distribution se voit perturber. Si $k_d [A] \gg k_r$, ce qui a lieu aux concentrations suffisamment élevées de A, c.-à-d. sous des pressions suffisamment fortes, cette perturbation est faible et la réaction se déroulera suivant la loi régissant les réactions du premier ordre. Par contre, sous une pression suffisamment faible il peut se trouver que $k_d [A] \ll k_r$, c.-à-d. que pratiquement la totalité des molécules actives formées se transformeront en produits de la réaction avant qu'elles aient le temps de se désactiver. De ce fait, la vitesse d'une réaction monomoléculaire intervenant sous de faibles pressions sera égale à la vitesse de formation des molécules actives et, par conséquent, devra se décrire par l'équation de la réaction du deuxième ordre.

On en déduit que sous de fortes pressions la constante de vitesse d'une réaction monomoléculaire, déterminée par voie expérimentale, sera une quantité constante, alors que sous de faibles pressions elle décroîtra proportionnellement à la pression. La figure 30 montre la dépendance établie expérimentalement entre la constante de vitesse et la pression pour la décomposition de l'azométhane. Le caractère de la dépendance correspond aux conclusions tirées de la théorie.

Les considérations exposées peuvent être envisagées mathématiquement. Si l'on admet que la vitesse d'activation est égale à la somme des vitesses de désactivation et de transformation chimique

$$k_a [A]^2 = k_d [A] [A^*] + k_r [A^*]$$

on aura:

$$[A^*] = \frac{k_a [A]^2}{k_d [A] + k_r}$$

Il s'ensuit que la vitesse de la réaction

$$v = k_r [A^*] = \frac{k_a k_r [A]^2}{k_d [A] + k_r}$$

et que la constante de vitesse

$$k = \frac{k_a k_r [A]}{k_d [A] + k_r} \qquad \text{(III.26)}$$

Il ressort de cette expression que sous des pressions suffisamment faibles, lorsque $k_d [A] \ll k_r$, la constante de vitesse de réaction est proportionnelle à [A], c.-à-d. à la pression. Sous de fortes pressions $k_d [A] \gg k_r$ et $k = \frac{k_a k_r}{k_d}$, c.-à-d. qu'elle ne dépend pas de la pression. L'équation (III.26) est approximative et, tout en traduisant le

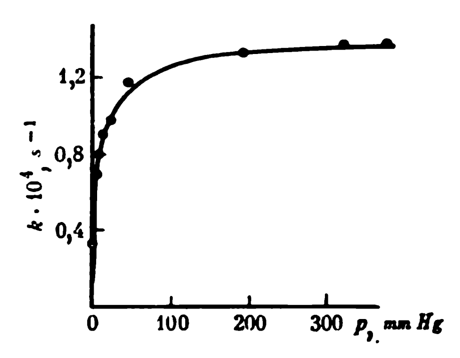


Fig. 30. Dépendance de la constante de vitesse pour la décomposition monomoléculaire de l'azométhane vis-à-vis de la pression (selon Ramsperger)

caractère des variations de la valeur de k avec la pression, ne donne pas, en règle générale, la possibilité de décrire quantitativement les dépendances vis-à-vis de la pression, obtenues par voie expérimentale.

Etant donné que dans les processus d'activation et de désactivation n'importe quelles molécules sont susceptibles de figurer en tant que seconde particule perdan tson énergie au profit de la molécule A ou captant l'énergie cédée par A, la valeur de k dépend de la pression totale régnant dans le système et non point de la pression partielle des particules A. C'est pourquoi dans le domaine des faibles pressions la constante de vitesse des réactions monomoléculaires croît avec l'addition de gaz inertes qui n'interviennent pas dans l'acte même de la transformation chimique.

Il ressort de ce qui vient d'être exposé que la transformation monomoléculaire est un processus complexe constitué d'un stade d'activation bimoléculaire et d'une transformation monomoléculaire proprement dite de la particule active. Toutefois, du fait que

l'activation ne peut être considérée comme une réaction chimique, car elle ne modifie pas la nature chimique de la particule, il est admis de considérer la transformation monomoléculaire comme un processus chimique élémentaire unitaire.

§ 5. Réactions trimoléculaires

Pour réaliser un acte élémentaire trimoléculaire il est indispensable qu'il y ait collision triple. La collision strictement simultanée de trois particules a une probabilité nulle, si bien que dans tous les cas deux particules quelconques parmi les trois qui entrent en collision se heurteront un peu avant que la troisième particule ne s'en approche. Pour cette raison, il est permis de considérer les réactions trimoléculaires comme un processus complexe, composé par deux stades bimoléculaires. Au premier stade il y a formation, à partir de deux particules A et B, d'une particule intermédiaire AB. Ensuite, ladite particule réagit avec la molécule C pour donner les produits de la réaction.

Si la particule intermédiaire est une entité labile à courte durée de vie et qu'aucune liaison chimique forte ne se produise entre A et B, le premier stade ne sera pas une transformation chimique, pareillement à l'activation intervenant dans les réactions monomoléculaires, et l'on pourra considérer le processus dans son ensemble comme une réaction chimique élémentaire unitaire.

Supposons que tout au long du processus on observe l'égalité des vitesses de formation des particules AB et de leur décomposition inverse en A et B (c.-à-d. qu'il y a équilibre entre A, B et AB)

$$k_{\mathrm{A.\,B}} n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} = k_{\mathrm{AB}} n_{\mathrm{AB}}$$

Ici $k_{\mathrm{A,\,B}}$ est la constante de vitesse pour la formation de AB, et k_{AB}, la constante de vitesse pour sa décomposition. Les quantités n_{A} et n_{B} sont les concentrations des particules A et B libres (non combinées dans une association). Les particules intermédiaires AB étant labiles, leur concentration sera faible par rapport à n_{A} et n_{B} et, partant, il est permis d'estimer dans l'exposition qui va suivre que n_{A} et n_{B} coïncident pratiquement avec les concentrations totales de A et B dans le système.

Si l'on désigne par $k_{\mathrm{AB,\,C}}$ la constante de vitesse pour la réaction entre AB et C, la vitesse de formation des produits résultant de ce processus sera décrite par l'équation

$$v = k_{\mathrm{AB,\,C}} n_{\mathrm{AB}} n_{\mathrm{C}} = \frac{k_{\mathrm{AB,\,C}} k_{\mathrm{A,\,B}}}{k_{\mathrm{AB}}} n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{C}}$$

La réaction pouvant également s'effectuer en cas où A réagit sur une particule intermédiaire BC, ou B réagit sur une particule intermédiaire AC, la vitesse globale de formation des produits d'une réac-

tion trimoléculaire suivant n'importe quelle des trois voies possibles est égale à

$$v = \left(\frac{k_{AB,\,C} k_{A,\,B}}{k_{AB}} + \frac{k_{BC,\,A} k_{B,\,C}}{k_{BC}} + \frac{k_{CA,\,B} k_{C,\,A}}{k_{CA}} \right) n_A n_B n_C$$

De cette manière, la réaction trimoléculaire se révèle être une réaction du troisième ordre avec une constante de vitesse

$$k = \frac{k_{AB,\,C} k_{A,\,B}}{k_{AB}} + \frac{k_{BC,\,A} k_{B,\,C}}{k_{BC}} + \frac{k_{CA,\,B} k_{C,\,A}}{k_{CA}}$$

Les constantes de vitesse des stades bimoléculaires distincts peuvent être exprimées au moyen des facteurs de collisions, des facteurs stériques et des énergies d'activation, alors que les constantes de vitesse des réactions monomoléculaires peuvent être traduites par les facteurs préexponentiels et les énergies d'activation. On obtient ainsi l'expression suivante pour la constante de vitesse du troisième ordre :

$$k = \frac{p_{AB,\,C} p_{A,\,B} (Z_0)_{AB,\,C} (Z_0)_{A,\,B}}{(k_{AB})_0} e^{-\frac{E_{AB,\,C} + E_{A,\,B} - E_{AB}}{RT}} + \frac{p_{BC,\,A} p_{B,\,C} (Z_0)_{BC,\,A} (Z_0)_{B,\,C}}{(k_{BC})_0} e^{-\frac{E_{BC,\,A} + E_{B,\,C} - E_{BC}}{RT}} + \frac{p_{CA,\,B} p_{C,\,A} (Z_0)_{CA,\,B} (Z_0)_{C,\,A}}{(k_{CA})_0} e^{-\frac{E_{CA,\,B} + E_{C,\,A} - E_{CA}}{RT}}$$

$E_{A,\,B}$ et E_{AB} représentant respectivement les énergies d'activation du stade direct et du stade inverse, $E_{AB} - E_{A,\,B}$ sera l'effet thermique de formation de AB, c.-à-d. Q_{AB}. $E_{AB,\,C}$ étant la hauteur

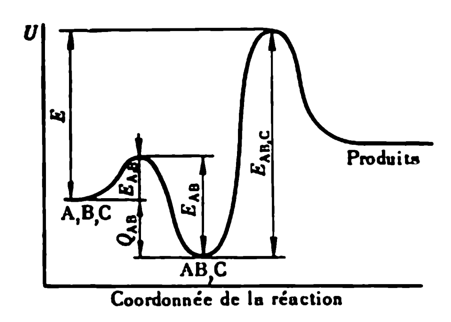


Fig. 31. Barrière de potentiel pour la réaction trimoléculaire

de la barrière de potentiel pour la réaction AB + C, la quantité $E_{AB,\,C} + E_{A,\,B} - E_{AB}$ sera la hauteur de la barrière de potentiel par rapport aux particules initiales, autrement dit la barrière de potentiel proprement dite de la réaction E (fig. 31) :

$$E = E_{AB,\,C} + E_{A,\,B} - E_{AB}$$

D'une façon analogue,

$$E = E_{BC, A} + E_{B, C} - E_{BC}$$
$$E = E_{CA, B} + E_{C, A} - E_{CA}$$

Etant donné que $p_{A, B}$ est la probabilité pour que les particules A et B présentent une orientation requise pour le déroulement de la réaction et que $p_{AB, C}$ est la probabilité pour que la particule intermédiaire qu'elles ont formée soit orientée de façon appropriée par rapport à C, le produit de ces quantités sera la probabilité d'orientation mutuelle requise des trois particules. Les produits $p_{BC, A}\, p_{B, C}$ et $p_{CA, B}\, p_{C, A}$ ont eux aussi un sens physique analogue. Pour cette raison, il est permis d'estimer que

$$p_{AB, C}\, p_{A, B} = p_{BC, A}\, p_{B, C} = p_{CA, B}\, p_{C, A} = p$$

Par conséquent,

$$k = p \left[\frac{(Z_0)_{AB, C} (Z_0)_{A, B}}{(k_{AB})_0} + \frac{(Z_0)_{BC, A} (Z_0)_{B, C}}{(k_{BC})_0} + \frac{(Z_0)_{CA, B} (Z_0)_{C, A}}{(k_{CA})_0} \right] e^{-\frac{E}{RT}}$$

La quantité

$$\frac{(Z_0)_{AB, C} (Z_0)_{A, B}}{(k_{AB})_0} + \frac{(Z_0)_{BC, A} (Z_0)_{B, C}}{(k_{BC})_0} + \frac{(Z_0)_{CA, B} (Z_0)_{C, A}}{(k_{CA})_0} = Z_0^{(T)}$$

est le facteur de collisions pour la réaction trimoléculaire. Puisque la valeur de Z_0 s'étend de 10^{-10} à 10^{-11} cm^3/s et que le facteur préexponentiel de la réaction monomoléculaire est égal à 10^{13} s^{-1}, le facteur de collisions $Z_0^{(T)}$ de la réaction trimoléculaire aura une valeur comprise entre 10^{-33} et 10^{-35} cm^6/s.

L'expression traduisant la vitesse de la réaction trimoléculaire peut être écrite, par analogie avec les réactions bimoléculaires, sous la forme suivante:

$$v = pZ_0^{(T)} e^{-\frac{E}{RT}} n_A n_B n_C \tag{III.27}$$

et la constante de vitesse sera alors:

$$k = pZ_0^{(T)} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{III.28}$$

Selon la méthode du complexe activé, appliquée à la réaction trimoléculaire,

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{z^{\neq}}{z_A z_B z_C} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Supposant que $\varkappa = 1$ et négligeant les sommes statistiques de vibration, il est facile d'obtenir pour le facteur préexponentiel l'ex-

pression suivante :

$$k_0 = \frac{kT}{h}\left(\frac{h^2}{2\pi kT}\right)^3\left(\frac{m_A+m_B+m_C}{m_Am_Bm_C}\right)^{3/2}\frac{z_{rot}^{\neq}}{(z_A)_{rot}(z_B)_{rot}(z_C)_{rot}} =$$

$$= \frac{h^5}{8\pi^3k^2T^2}\left(\frac{m_A+m_B+m_C}{m_Am_Bm_C}\right)^{3/2}\frac{z_{rot}^{\neq}}{(z_A)_{rot}(z_B)_{rot}(z_C)_{rot}}$$

Comme dans le cas des réactions bimoléculaires, on peut identifier la quantité k_0 pour la réaction de trois atomes au facteur de collisions :

$$Z_0^{(T)} = \frac{h^5}{8\pi^3k^2T^2}\left(\frac{m_A+m_B+m_C}{m_Am_Bm_C}\right)^{3/2}\frac{8\pi^2}{h^3}(2\pi kT)^{3/2}(I_x^{\neq}I_y^{\neq}I_z^{\neq})^{1/2} =$$

$$= h^2\left(\frac{8\pi}{kT}\right)^{1/2}\left(\frac{m_A+m_B+m_C}{m_Am_Bm_C}\right)^{3/2}(I_x^{\neq}I_y^{\neq}I_z^{\neq})^{1/2}$$

I_x, I_y, I_z étant les moments d'inertie du complexe activé par rapport à ses axes principaux d'inertie.

La valeur de $Z_0^{(T)}$ se prête à l'évaluation, si l'on admet d'une façon approximative que $m_A = m_B = m_C$ et que les atomes forment dans le complexe activé un triangle équilatéral dont les côtés sont égaux à $2r$. Les axes principaux d'inertie du complexe activé seront en l'occurrence l'axe passant par le centre du triangle perpendiculairement à son plan (fig. 32) et deux autres axes, n'importe quels, situés dans le plan du triangle, par exemple deux hauteurs du triangle. C'est ce qui donne :

$$I_A^{\neq} = 3mx^2$$

où x est la distance entre le centre du triangle et son sommet.

Il est facile de se rendre compte que $x^2 = {}^4/_3\, r^2$, d'où

$$I_z = 4mr^2; \quad I_x = I_y = 2mr^2$$

Par conséquent,

$$k_0 = h^2\left(\frac{8\pi}{kT}\right)^{1/2}\left(\frac{3}{m^2}\right)^{3/2}(16m^3r^6)^{1/2} =$$

$$= (8\pi)^{1/2}\,3^{3/2}m^{-3/2}4\,(kT)^{-1/2}r^3h^2 = 1{,}82\cdot10^{-7}M^{-3/2}T^{-1/2}r^3$$

Si $T = 300$ à 1000 °K, $M = 5$ à 50 et $r = 10^{-8}$ cm, $k_0 = 10^{-33}$ à 10^{-35} cm³/s, ce qui est en accord avec le résultat fourni par la théorie des collisions.

Dans le cas où la réaction intervient entre particules polyatomiques, possédant des moments d'inertie, on peut démontrer, pareillement à ce qui a été fait pour les réactions bimoléculaires, que

$$k_0 \approx Z_0^{(T)}\left(z_{rot}^{(1)}\right)^{j^{\neq}-j_A-j_B-j_C-3}$$

et que le facteur stérique

$$p \approx \left(z_{rot}^{(1)}\right)^{j^{\neq}-j_A-j_B-j_C-3}$$

Etant donné que $z_{\text{rot}}^{(1)}$ est proportionnel à $\sqrt{T}$, le facteur préexponentiel valable pour les réactions trimoléculaires se révèle être, comme c'est le cas des réactions bimoléculaires, une fonction puissance de la température. En cas d'une réaction entre trois particules non linéaires

$$j_A = j_B = j_C = j^{\neq} = 3$$

et, de la sorte, $p \sim (z_{\text{rot}}^{(1)})^{-9}$. Compte tenu de la dépendance de $Z_0^{(T}$ vis-à-vis de T, on constate que le facteur préexponentiel est proportionnel à T^{-5}.

A titre d'exemple de réactions trimoléculaires intervenant en phase gazeuse on peut citer certaines réactions qui partent de l'oxyde d'azote, notamment

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Les réactions de recombinaison de deux atomes et des radicaux libres les plus simples s'effectuent elles aussi par le mécanisme trimoléculaire, aussi bien que certaines réactions d'addition d'atomes, ayant pour siège une double liaison, par exemple la fixation d'un atome H sur O_2, qui conduit à un radical libre $H\dot{O}_2$.

La molécule X_2 (ou le radical $H\dot{O}_2$) résultant de la recombinaison de deux atomes X possède une énergie qui suffit à leur dissociation inverse en particules initiales, aussi lesdites entités ne sont-elles pas aptes à l'existence, d'où leur décomposition. La durée de vie de telles molécules est de l'ordre de 10^{-13} s. La formation d'une molécule X_2 (ou d'un radical $H\dot{O}_2$) ne peut survenir qu'à la suite d'une triple collision

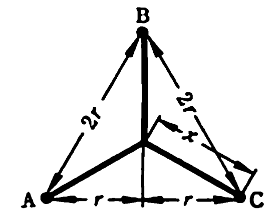


Fig. 32. Complexe activé résultant de la collision de trois atomes

$$X + X + M \rightarrow X_2 + M$$

$$\dot{H} + O_2 + M \rightarrow H\dot{O}_2 + M$$

où M est une troisième particule quelconque qui emporte une partie d'énergie cédée par X_2 ou $H\dot{O}_2$, c.-à-d. qu'elle les désactive. C'est ainsi que la réaction

$$\dot{H} + O_2 + O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 + O_2$$

est une réaction trimoléculaire qui se déroule sans qu'il y ait apport d'énergie d'activation et présente une constante de vitesse $k_0 = 1{,}1 \cdot 10^{-33}$ cm^6/s.

Les considérations exposées sont également valables pour le cas où une interaction spécifique se voit apparaître entre deux particules quelconques (ou bien entre les trois particules), de sorte qu'il se

forme de fait un certain composé intermédiaire labile (complexe intermédiaire), ceci à condition que sa concentration soit faible comparativement à la concentration totale des particules initiales. On ne saurait tracer aucune frontière nette entre les réactions trimoléculaires élémentaires vraies et les interactions de trois particules, s'effectuant en deux ou trois stades et comportant la formation d'un composé intermédiaire labile qui est en équilibre avec les particules initiales. Pour cette raison, on peut considérer les interactions de ce genre comme des processus trimoléculaires. La plupart des réactions trimoléculaires intervenant en solution se classeraient dans cette catégorie.

§ 6. Cinétique de l'interaction des particules à surface solide

Dans certains processus hétérogènes et homogéno-hétérogènes interviennent des réactions élémentaires entre les particules présentes en solution ou en phase gazeuse et les surfaces solides qui peuvent être celles de la paroi du vase réactionnel, d'un catalyseur hétérogène ou d'un constituant solide de la réaction.

Afin qu'un tel processus puisse s'effectuer, il est avant tout indispensable que se produise un choc de la particule contre la surface solide.

Durant un laps de temps dt, une unité de surface sera heurtée par toutes les particules animées d'une vitesse dont la composante normale par rapport à la surface a une valeur comprise entre u_n et $u_n + du_n$, ces particules devant se trouver à une distance non supérieure à $u_n dt$ de la surface. Il s'agit donc des particules enfermées dans un volume $u_n dt$. Si le nombre total de particules présentes dans 1 cm³ est égal à n, le nombre de particules animées d'une vitesse dont la composante normale par rapport à la surface est comprise entre u_n et $u_n + du_n$, sera égal à

$$dn_u = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} ne^{-\frac{mu_n^2}{2kT}} du_n$$

Il s'ensuit que le nombre de chocs contre une unité de surface, survenus durant un laps de temps dt, est:

$$dZ_S = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} nu_n e^{-\frac{mu_n^2}{2kT}} du_n\, dt \qquad \text{(III.29)}$$

En intégrant (III.29) par rapport à u_n, à partir de 0 jusqu'à ∞ (la paroi ne sera heurtée que par les molécules migrant vers la paroi, cette direction étant considérée positive), et en rapportant le nombre de collisions à l'unité de temps, il est facile de déterminer le nombre de chocs des particules contre une unité de surface par unité de temps:

$$Z_S = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} n$$

La vitesse moyenne de migration des molécules étant égale à

$$\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

on a:

$$Z_S = \frac{\bar{u}n}{4} \qquad \text{(III.30)}$$

Les chocs des particules contre la paroi ne provoquent pas tous la réaction. Primo, la surface manque souvent d'homogénéité, quelques portions seulement de celle-ci étant susceptibles d'entrer en réaction avec les particules considérées. Ces portions sont habituellement appelées *portions actives* ou *centres actifs*. Si σ_S est la surface d'une portion active et que le nombre de ces portions par unité de surface soit n_S, la surface totale occupée par les portions actives présentes sur 1 cm^2 se chiffrera par $n_S\sigma_S$ et la probabilité de collision de la particule justement avec une portion active de la surface sera égale à $n_S\sigma_S$.

Secundo, les chocs des particules contre une portion active de la surface ne conduisent pas tous à la réaction. Supposons que p est la probabilité pour que la particule présente l'orientation requise au moment de collision avec la portion active de la surface. La proportion des particules possédant une énergie supérieure à E_a — la hauteur de la barrière de potentiel de la réaction — se chiffre par exp $(-E_a/RT)$. La probabilité de déclenchement de la réaction par suite de la collision entre la particule et la surface sera alors égale à

$$\varepsilon = n_S\sigma_S p e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Le nombre d'actes de la transformation chimique se produisant par unité de surface et unité de temps (vitesse superficielle de la réaction) est:

$$v_S = \frac{\bar{u}n\varepsilon}{4}$$

La vitesse de la réaction chimique est obtenue en multipliant v_S par la surface totale S (ce qui donne le nombre d'actes de transformation dans tout le réacteur) et en divisant par le volume du réacteur:

$$v = \frac{\bar{u}\varepsilon}{4} \cdot \frac{S}{V} n$$

La vitesse se montre, de la sorte, proportionnelle au nombre de particules réagissantes, et la quantité

$$k = \frac{\bar{u}\varepsilon}{4} \cdot \frac{S}{V} \qquad \text{(III.31)}$$

peut être considérée comme la constante de vitesse effective du premier ordre pour la réaction d'une particule avec une surface.

Il y a lieu de noter que la quantité n est la concentration des particules (le nombre de particules dans 1 cm^3) à proximité de la surface. Si la réaction se déroule très rapidement, la consommation des particules au voisinage immédiat de la surface aura pour conséquence un abaissement de leur concentration et la distribution des particules dans le réacteur ne sera pas uniforme. Dans ce cas, la vitesse de la réaction dépendra également de celle de la diffusion des particules vers la surface. L'étude de la question de l'influence exercée par la diffusion sur la vitesse des réactions hétérogènes, ne serait-ce que dans ses grandes lignes, dépasse le cadre du présent ouvrage. On envisagera dans le chapitre VII le rôle que joue la diffusion dans le cas particulier de captage des radicaux libres par les parois du vase réactionnel, phénomène auquel on attache une grande importance dans les réactions en chaîne.

§ 7. Types principaux de réactions élémentaires

Les lois cinétiques fondamentales présidant au déroulement des réactions élémentaires ne dépendent pas de la sorte des particules intervenant dans l'acte élémentaire, qu'il s'agisse de molécules, radicaux libres, ions ou complexes, ni de la façon dont les liaisons se rompent ou se forment au cours de l'acte élémentaire, ni du nombre de ces liaisons. Toutefois, tous les facteurs énumérés influent d'une façon peu négligeable sur les valeurs des constantes de vitesse ou, plus précisément, sur les valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels. En outre, ils ont des retentissements sur le caractère de l'influence qu'exerce le milieu où s'effectue la réaction, sur les valeurs des paramètres cinétiques de la réaction.

Toute réaction chimique donne lieu à la rupture des unes et à la formation des autres liaisons chimiques. La seule exception est représentée par certaines réactions les plus simples de transfert d'électron entre particules, comme c'est le cas des transformations par oxydoréduction que subissent les ions métalliques

$$Me_1^{n+} + Me_2^{m+} \rightleftarrows Me_1^{(n-1)+} + Me_2^{(m+1)+} \qquad (III.32)$$

Du point de vue formel, les conversions réciproques des isomères stériques, notamment l'isomérisation *cis-trans*, ne provoquent aucune rupture de liaisons chimiques. Mais, de fait, il doit se produire, au cours de l'acte élémentaire, la rupture de la liaison π entre les atomes formant la liaison multiple, afin d'assurer la possibilité de pivotement autour de la liaison σ qui reste intacte.

La formation d'un complexe activé intéresse, dans telle ou telle mesure, un grand nombre d'atomes et de liaisons renfermés dans les particules réagissantes, et s'il s'agit des réactions en solution, les molécules de solvant environnantes interviennent elles aussi dans le phénomène. C'est ainsi que dans la réaction

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^- \qquad (III.33)$$

il y a rupture de la liaison C—I et formation de la liaison C—O. Mais, par surcroît, la formation du complexe activé entraîne le changement du type d'hybridation des orbitales moléculaires des liaisons C—H, modifie la polarité de la liaison O—H et provoque un réarrangement considérable des enveloppes de solvatation entourant les particules réagissantes. Les atomes C, I et O n'en restent pas moins les principaux participants à la transformation chimique intervenant dans cette réaction, l'ensemble de ces atomes pouvant être considéré comme un *centre réactionnel du complexe activé* (ledit centre réactionnel peut être présenté sous la forme de I···C···O).

Les centres réactionnels intervenant dans des réactions élémentaires variées diffèrent par les nombres d'atomes constituant le centre réactionnel. Suivant l'importance de ce nombre, le complexe activé est appelé binaire, ternaire, et ainsi de suite. Les liaisons interatomiques dans le centre réactionnel peuvent former une ligne ouverte ou fermée. Suivant le caractère de cette ligne, le complexe activé est appelé *linéaire* ou *cyclique*. Dans l'exemple envisagé ci-dessus la réaction (III.33) s'effectue avec formation intermédiaire d'un complexe activé ternaire linéaire.

Les réactions s'effectuant par l'intermédiaire d'un complexe activé à centre réactionnel diatomique sont représentées par celle de dissociation d'une particule en deux ou la réaction inverse par rapport à cette dernière, à savoir la recombinaison des particules. Le schéma général d'une telle réaction peut s'écrire comme suit:

$$A-B \rightleftarrows A\cdots B \rightleftarrows A+B \qquad \text{(III.34)}$$

Le type le plus simple des réactions se déroulant par l'intermédiaire d'un complexe activé ternaire linéaire est représenté par les réactions du type

$$A-B+C \rightleftarrows A\cdots B\cdots C \rightleftarrows A+B-C \qquad \text{(III.35)}$$

De telles réactions sont habituellement appelées *substitutions* ayant pour siège un atome déterminé dans le fragment B. La réaction (III.33) qui est une substitution ayant pour siège l'atome de carbone du radical CH_3 peut servir d'exemple d'une telle réaction. Dans le cas où B n'est pas un radical mais un atome, le phénomène est généralement appelé *détachement d'atome*. C'est ainsi que la réaction

$$CH_4+\dot{C}l \rightarrow \dot{C}H_3+HCl \qquad \text{(III.36)}$$

est un détachement d'un atome H d'avec la molécule de méthane par un atome Cl. Dans cette même catégorie de réactions rentre le transfert de proton

$$B+HA \rightleftarrows BH^{+}+A^{-}$$

qui est à l'origine de tous les équilibres acide-base.

Si dans (III.34) la liaison établie entre A et B est multiple, il y aura formation d'une seule particule:

$$A=B+C \rightleftarrows A\underline{\cdots} B\cdots C \rightleftarrows A-B-C \qquad \text{(III.37)}$$

Dans ce cas on observe l'addition de l'entité C, ayant pour siège la liaison double A=B. La réaction inverse, le détachement de C d'avec ABC ayant pour effet la formation d'une liaison π, est appelée *élimination*.

Le centre réactionnel d'un complexe activé linéaire peut être également constitué d'un nombre d'atomes plus important. Ainsi, la formation de radicaux libres résultant de l'interaction de deux molécules à valences saturées s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe activé quaternaire et a pour schéma général

$$A-B+C-D \rightarrow A\cdots B\cdots C\cdots D \rightarrow A+B-C+D \qquad \text{(III.38)}$$

ou bien, en cas où l'une des liaisons à rompre est double,

$$A-B+C=D \rightarrow A\cdots B\cdots C\underline{\cdots} D \rightarrow A+B-C-D \qquad \text{(III.39)}$$

Suivant un schéma inverse à (III.39) se déroulent les réactions de dis proportionation de radicaux libres, comme

A titre d'exemple d'une réaction qui met en jeu un complexe activé à centre réactionnel cyclique on peut citer la décomposition du bromure d'éthyle

(III.40)

Au cours de l'acte élémentaire il y a formation synchrone de nouvelles liaisons σ et π et rupture de deux liaisons σ.

Lorsque le glucose, dans le complexe du tétraméthylglucose avec l'hydroxypyridine,

passe de la forme oxydique (cyclique) à la forme aldéhydique, on observe la rupture synchrone de quatre liaisons et la formation de quatre nouvelles liaisons. Cette réaction a pour effet la *mutarotation* du glucose, c.-à-d. l'inversement de la configuration sur l'atome de carbone 1, ce qui fait de l'α-hydroxypyridine un catalyseur efficace de mutarotation.

Comme il a été déjà indiqué dans le § 2 du chapitre premier, suivant le mécanisme par lequel s'opère le réarrangement des liaisons chimiques au cours d'un acte élémentaire (rupture des unes et formation des autres liaisons), on distingue, d'une part, les processus homolytiques s'effectuant avec rupture des unes et formation des autres paires électroniques, et d'autre part, les réactions hétérolytiques, au cours desquelles tous les doublets électroniques continuent à se maintenir. Des complexes activés d'un même type peuvent résulter aussi bien d'un processus homolytique que d'un phénomène hétérolytique. C'est ainsi que les réactions (III.33) et (III.36) s'effectuent par l'intermédiaire d'un complexe activé ternaire linéaire et sont similaires à (III.35). Or, la première d'entre elles est hétérolytique, la liaison C—I se rompant avec passage d'une paire électronique sur l'atome I, alors que l'apparition d'une nouvelle liaison C—O est due au doublet non partagé appartenant à OH^-. La seconde est, au contraire, homolytique, la liaison diélectronique H—Cl se produisant avec mise en jeu de l'électron impair attaché à l'atome Cl et de l'un des électrons 1*s* appartenant à l'atome H et participant à la formation du couplage C—H. La paire électronique assurant cette dernière liaison se voit alors dissocier et le second électron demeure, sous la forme d'un électron célibataire, sur l'atome C du méthyle libre.

Réactions homolytiques

Les réactions homolytiques du type (III.34) n'ont, en règle générale, pas de barrière d'activation. De ce fait, la rupture homolytique des liaisons chimiques s'effectue avec mise en jeu d'une énergie d'activation égale à l'énergie Q de la liaison subissant la rupture

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Le facteur préexponentiel dans ces réactions est normalement proche de 10^{13} s^{-1}. Quelques exemples de telles réactions sont présentés dans le *Tableau 5*.

La plupart des réactions de rupture homolytiques ne se déroulent à des vitesses appréciables qu'aux températures élevées. Ainsi, pour que la constante de vitesse soit de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} (à cette valeur de k la réaction s'effectue à 50 % en 2 h environ, c.-à-d. que sa vitesse est encore relativement lente), il faut que T soit égal à

$$T = \frac{Q}{4,57 \cdot 17} = 0,013Q$$

Tableau 5

Paramètres cinétiques de certaines réactions de rupture homolytiques de liaison

Réaction	Milieu	k_0 (s^{-1})	E_a (kcal/mole)
$H_2O_2 \rightarrow 2\dot{O}H$	Phase gazeuse	10^{13}	48,0
$HNO_2 \rightarrow \dot{O}H + NO$	Idem	10^{13}	45,0
$C_2H_5O - OC_2H_5 \rightarrow 2C_2H_5\dot{O}$	C_6H_6	$1,5 \cdot 10^{14}$	35,2
$(CH_3)_3CO - OC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3C\dot{O}$	C_6H_6	$1,2 \cdot 10^{14}$	34,0
$C_6H_5C(=O) - O - C(=O)C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5C(=O)\dot{O}$	C_6H_6	$(2,5\text{–}4,4) \cdot 10^{13}$	33,3
$(C_6H_5)_2N - N(C_6H_5)_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_2\dot{N}$	C_6H_6	$5,8 \cdot 10^{13}$	28,4
$(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3\dot{C}$	CCl_4	$9,5 \cdot 10^{12}$	19,2

(Q est en cal/mole). Afin que la rupture de la liaison C—C dans l'éthylbenzène

$$C_6H_5CH_2 - CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

se fasse à cette vitesse (c'est le cas d'une liaison assez lâche, Q étant égale à 63 kcal/mole), il est nécessaire de porter la température à 820 °K et pour arracher au propylène ($Q = 78$ kcal/mole) un atome H, à cette même vitesse, il faut une température de 1014 °K.

Par contre, la recombinaison des radicaux libres et des atomes s'effectue sans apport d'énergie d'activation. On doit seulement ne pas perdre de vue que lors de la recombinaison des atomes entre eux ou avec des radicaux libres simples, la réaction ne peut s'effectuer qu'en présence d'une troisième particule indispensable pour enlever l'excès d'énergie à la molécule formée. Si l'on assiste à une recombinaison de radicaux libres relativement peu complexes (voir *Tableau 6*), le facteur préexponentiel aura l'ordre du facteur de collisions, c.-à-d. qu'en l'absence de la barrière d'activation la recombinaison a lieu pratiquement à chaque collision. Dans le cas des radicaux libres plus complexes l'énergie d'activation reste voisine de zéro, mais le facteur stérique se trouve nettement inférieur à l'unité, c.-à-d. que le facteur préexponentiel s'avère notablement inférieur au facteur de collisions.

Les réactions homolytiques du type (III.35) sont la plupart du temps des détachements d'un atome d'avec une molécule par un ra-

Tableau 6

Paramètres cinétiques de quelques réactions de recombinaison intervenant en phase gazeuse

Réaction	k_0 (l/mole·s)	E_a (kcal/mole)
$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$	$(1\text{-}2)\cdot 10^{10}$	0
$\dot{C}H_3 + n\text{-}\dot{C}_4H_9 \rightarrow n\text{-}C_5H_{12}$	$1\cdot 10^{11}$	0
$\dot{C}H_3 + \dot{O}CH_3 \rightarrow CH_3OCH_3$	$6{,}3\cdot 10^{11}$	1,65
$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$	$3{,}5\cdot 10^{11}$	2 ± 1
$\dot{C}H_3 + C_6H_5\dot{C}H_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$	$1{,}6\cdot 10^{9}$	0,2
$C_2H_5\dot{O} + C_2H_5\dot{O} \rightarrow C_2H_5OOC_2H_5$	$10^{8}\text{-}10^{9}$	0

dical libre ou un atome libre. Quelques exemples de telles réactions sont présentés dans le *Tableau 7*.

Ces réactions sont caractérisées, s'il ne s'agit pas de particules trop complexes, par des facteurs stériques voisins de l'unité et par des barrières d'activation peu élevées. Dans le cas des réactions exothermiques cela signifie que l'énergie d'activation n'est pas grande. En règle générale, elle ne dépasse pas 10 kcal/mole. Dans le cas des réactions endothermiques l'énergie d'activation n'est supérieure que de quelques kcal/mole à la valeur de l'effet thermique. Cette règle présente des exceptions. Ainsi, il ressort des données résumées dans le *Tableau 7* que la réaction fortement exothermique de transfert d'un atome O à partir de NO_2 sur CO possède une haute barrière d'activation. L'énergie d'activation pour la réaction de transfert d'un atome O à partir de O_2 sur CO est élevée.

Dans les réactions d'addition homolytiques du type (III.37), dont le siège est une double liaison, les barrières d'activation sont elles aussi peu importantes. Toutefois, à la différence des réactions du type (III.35), même pour certaines particules simples, les facteurs préexponentiels sont notablement inférieurs au facteur de collisions et les facteurs stériques sont compris entre 10^{-1} et 10^{-2} (voir *Tableau 8*).

Les réactions d'élimination inverses sont endothermiques, aussi requièrent-elles une énergie d'activation assez haute. Comme il ressort des données du *Tableau 9*, les facteurs préexponentiels sont, dans bien des cas, nettement inférieurs à 10^{13} s^{-1}.

Les processus de disproportionation de radicaux libres sont caractérisés par de basses énergies d'activation qui sont proches de zéro (voir *Tableau 10*).

Tableau 7

Paramètres cinétiques et effets thermiques des réactions homolytiques de détachement d'atome

Réaction	Effet thermique Q (kcal/mole)	k_0 (l/mole·s)	E_a (kcal/mole)
$\dot{H} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2$	$+1{,}7 \pm 2{,}0$	$5 \cdot 10^{10}$	12,9
$\dot{H} + C_2H_6 \rightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2$	$+6{,}3 \pm 1$	$1{,}2 \cdot 10^{11}$	9,6
$H + C_3H_8 \rightarrow iso\text{-}\dot{C}_3H_7 + H_2$	$+9 \pm 2$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$	6,2
$\dot{H} + CCl_4 \rightarrow HCl + \dot{C}Cl_3$	$+35{,}2$	$2{,}2 \cdot 10^{8}$	3,5
$\dot{H} + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2$	$+20$	$6 \cdot 10^{9}$	2,2
$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$	$+14$	$8 \cdot 10^{10}$	5,8
$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	$+14{,}7$	$2{,}2 \cdot 10^{10}$	5,3
$\dot{O}H + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3\dot{C}O$	$+28$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$	4,0
$\dot{H} + NH_3 \rightarrow H_2 + \dot{N}H_2$	$-0{,}7 \pm 2$	$1 \cdot 10^{8}$	0
$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}$	$-1{,}7 \pm 2$	$3{,}2 \cdot 10^{9}$	10,2
$\dot{B}r + H_2 \rightarrow HBr + \dot{H}$	$-16{,}6$	$1{,}8 \cdot 10^{11}$	19,3
$\dot{B}r + CH_4 \rightarrow HBr + \dot{C}H_3$	-15 ± 2	$1{,}5 \cdot 10^{9}\text{-}1 \cdot 10^{11}$	18,3
$\dot{B}r + C_2H_6 \rightarrow HBr + \dot{C}_2H_5$	-10 ± 1	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	13,3
$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + \dot{O}$	$+10$	$2{,}5 \cdot 10^{9}$	48,0
$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + \dot{N}O$	$+55$	$1{,}9 \cdot 10^{9}$	29,3
$cyclo\text{-}C_6H_9\dot{O}_2 + cyclo\text{-}C_6H_{10} \rightarrow$ $\rightarrow cyclo\text{-}C_6H_9OOH + cyclo\text{-}\dot{C}_6H_9$		$3 \cdot 10^{5}$	7,0
$C_6H_5CH(CH_3)O\dot{O} + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OOH + C_6H_5\dot{C}HCH_3$		$9{,}5 \cdot 10^{5}$	8,5

Les facteurs préexponentiels pour les particules les plus simples sont proches du facteur de collisions. A mesure que les particules réagissantes deviennent plus complexes, le facteur stérique devient nettement inférieur à l'unité.

Dans les réactions du type (III.38) il se forme une seule liaison nouvelle, tandis que deux liaisons chimiques subissent la rupture. De ce fait, les réactions de ce genre sont la plupart du temps endothermiques et présentent une haute énergie d'activation. Les réactions de ce type ne se déroulent à une vitesse suffisamment élevée

Tableau 8

Paramètres cinétiques des réactions d'addition homolytiques dont le siège est une double liaison

Réaction	k_0 (l/mole·s)	E_a (kcal/mole)
$\dot{H} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_5$	$4 \cdot 10^{10}$	1,6
$\dot{Cl} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_4Cl$	$1,6 \cdot 10^{10}$	0
$\dot{O} + NO \rightarrow NO_2$	$2,5 \cdot 10^{9}$	0
$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3\dot{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{8}$	0,57
$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_3H_7$	$2,0 \cdot 10^{8}$	7,1
$\dot{C}F_3 + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_4H_6F_3$	$4 \cdot 10^{8}$	1,94
$\dot{Br} + C_2F_4 \rightarrow \dot{C}_2F_4Br$	$7 \cdot 10^{8}$	2,5

Tableau 9

Paramètres cinétiques de réactions d'élimination homolytiques

Réaction	k_0 (s^{-1})	E_a (kcal/mole)
n-$\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + \dot{H}$	$6 \cdot 10^{14}$-$4 \cdot 10^{13}$	38-35
n-$\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$	$5,5 \cdot 10^{14}$	33,5
$\dot{C}H_2OCH_3 \rightarrow HCHO + \dot{C}H_3$	$1,6 \cdot 10^{13}$	25,5
$H\dot{C}O \rightarrow \dot{H} + CO$	$5 \cdot 10^{13}$	15,3
$(CH_3)_3C\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3COCH_3$	$1,6 \cdot 10^{11}$	11
$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \dot{H}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	31,0
$C_2H_5\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_3 + HCHO$	$4 \cdot 10^{9}$	13,0

que si l'une au moins des liaisons à rompre est assez lâche et sous réserve que la liaison formée possède une haute énergie. C'est ce qui a notamment lieu dans les réactions entre les halogénures d'alcoyle et les composés organométalliques, telles que

$$C_2H_5Li + IC_2H_5 \rightarrow C_2H_5 + LiI + \dot{C}_2H_5$$

étant donné que l'une des liaisons à rompre, Li—C, est lâche, alors que la liaison qui apparaît, Li—I, est assez tenace (81 kcal/mole).

Tablexu 10

Paramètres cinétiques de quelques réactions de disproportionation de radicaux libres

Réaction	Milieu	k_0 (l/mole·s)	E_a (kcal/mole)
$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3O \to CH_4 + HCHO$	Phase gazeuse	$2,4 \cdot 10^{10}$	0
$CH_3\dot{O} + CH_3\dot{O} \to CH_3OH + HCHO$	Idem	$4 \cdot 10^{11}$	0
$H\dot{O}_2 + H\dot{O}_2 \to H_2O_2 + O_2$	Idem	$6,4 \cdot 10^{10}$	0
$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \to CH_4 + C_2H_4$	Idem	$5,5 \cdot 10^{9}$	0
$ClO + ClO \to ClO_2 + \dot{C}l$	Idem	$6,8 \cdot 10^{8}$	2,5
$C_6H_5\dot{C}H(CH_3)\dot{O}_2 + C_6H_5CH(CH_3)\dot{O}_2 \to C_6H_5CH(CH_3)OH + C_6H_5-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 + O_2$	$C_6H_5C_2H_5$	$1,9 \cdot 10^{7}$	0
$C_6H_5CH_2O\dot{O} + C_6H_5CH_2O\dot{O} \to C_6H_5CHOH + C_6H_5CHO + O_2$	$C_6H_5CH_3$	$3 \cdot 10^{8}$	0
$C_6H_{11}\dot{O}_2 + C_6H_{11}\dot{O}_2 \to C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH + O_2$	Tétraline	$7 \cdot 10^{7}$	1,6

Des radicaux libres se forment facilement dans les réactions des molécules d'hydrogène, de halogénures d'hydrogène et d'hydrocarbures avec le fluor moléculaire

$$R-H + F-F \to \dot{R} + H-F + \dot{F}$$

(R étant un atome H, un halogène ou un radical hydrocarbure), puisque l'une des liaisons à rompre, F—F, possède une énergie de couplage ne s'élevant qu'à 36 kcal/mole, alors que la liaison qui se forme, H—F, est extrêmement solide (134 kcal/mole).

A titre d'exemple de formation de radicaux libres suivant le schéma (III.39), on peut citer la réaction de l'oxygène sur les hydrocarbures

$$RH + O_2 \to \dot{R} + H\dot{O}_2$$

où R est le radical hydrocarbure.

Il se peut qu'entre les atomes B et C dans la réaction (III.38) la liaison existe déjà et, par conséquent, la réaction se déroule schématiquement comme suit:

$$A-B-C-D \to A \cdots B \underline{\cdots} C \cdots D \to \dot{A} + B = C + \dot{D}$$

c.-à-d. qu'il y a décomposition d'une molécule en deux radicaux libres et en molécule renfermant un moindre nombre d'atomes. A titre d'exemple de telles réactions, on peut citer la décomposition de divers azoïques

$$R-N=N-R \rightarrow \dot{R}+N\equiv N+\dot{R}$$

et des triazènes

$$R-N=N-NH-R \rightarrow \dot{R}+N\equiv N+\dot{N}HR$$

lorsqu'on assiste à la formation d'une liaison π supplémentaire entre les atomes N au lieu de deux liaisons C—N ou bien au lieu d'une liaison N—N et d'une liaison C—N.

Les réactions du type (III.38) et (III. 39) présentent de basses barrières de potentiel. C'est ainsi que la réaction fortement exothermique

$$F-F+H-I \rightarrow \dot{F}+F-H+\dot{I} \quad (Q=28 \text{ kcal/mole})$$

requiert une énergie d'activation de 5 kcal/mole.

La réaction de l'*o*-xylène avec O_2

$$CH_3C_6H_4CH_2-H+O_2 \rightarrow CH_3C_6H_4\dot{C}H_2+H\dot{O}_2$$

s'effectue avec une dépense d'énergie (Q = —28 kcal/mole) et son énergie d'activation se chiffre par 31 kcal/mole.

Stades élémentaires des processus d'oxydoréduction

On appelle *oxydoréductions les réactions donnant lieu au transfert d'un ou plusieurs électrons perdus par l'un des réactifs* (*réducteur*) *au profit de l'autre* (*oxydant*).

Les réactions d'oxydoréduction peuvent comporter des stades élémentaires homolytiques.

Ainsi, la réaction (III.36) entre une molécule CH_4 et un atome $\dot{Cl}$ peut servir d'exemple d'une oxydoréduction. Dans la molécule CH_4 la paire électronique formant la liaison C—H est mise en commun par les deux atomes, c.-à-d. que chacun des atomes possède en moyenne un électron, comme c'est le cas des atomes libres H et C. Pour cette raison, on attribue à l'atome d'hydrogène appartenant à CH_4 un degré d'oxydation 0. Dans la molécule HCl qui prend naissance, la liaison H—Cl est polaire, le nuage électronique de la liaison σ est fortement déplacé du côté de l'atome Cl, et il est admis d'estimer que l'atome H a partiellement cédé son électron à l'atome Cl et présente un degré d'oxydation 1, alors que l'atome Cl se trouve réduit jusqu'au degré d'oxydation —1. On constate alors qu il y a eu transfert d'un électron de l'atome H à l'atome Cl.

Les phénomènes de transfert électronique se manifestent le plus clairement dans les réactions entre les ions métalliques (transferts électroniques).

Dans les cas les plus simples, le transfert d'électrons peut se dérouler suivant le schéma (III.32). Par exemple:

$$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$$

Dans (III.32) Me_1 et Me_2 peuvent représenter un seul et même métal. Dans ce cas la réaction de transfert d'électron est appelée *échange électronique*. Les processus de ce genre peuvent être étudiés à l'aide d'atomes marqués. Les paramètres cinétiques de quelques réactions d'oxydoréduction sont présentés dans le *Tableau 11*.

Tableau 11

Paramètres cinétiques de réactions d'oxydoréduction

Réaction	k à 25 °C (l/mole·s)	k_0 (l/mole·s)	E_a (kcal/mole)
$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$	$7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{12}$	12,1
$Fe^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{3+}$	3,5	$5 \cdot 10^8$	11,1
$Co^{3+} + Co^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Co^{3+}$;	2,5	$2,5 \cdot 10^8$	10,9
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Fe(CN)_6]^{4-}$	$8,7 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^8$	4,2
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	23
$[Co(o\text{-}phen)_3]^{2+} + [Co(o\text{-}phen)_3]^{3+} \rightarrow [Co(o\text{-}phen)_3]^{3+} + [Co(o\text{-}phen)_3]^{2+}$	18	$1,2 \cdot 10^{14}$	17,5
$[Co(en)_3]^{2+} + [Co(en)_3]^{3+} \rightarrow [Co(en)_3]^{3+} + [Co(en)_3]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^6$	14,1
$Cr^{2+} + [Cr(NH_3)_5F]^{2+} \rightarrow CrF^{2+} + [Cr(NH_3)_5]^{2+}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^6$	14,0
$Cr^{2+} + [Cr(NH_3)_5Br]^{2+} \rightarrow CrBr^{2+} + [Cr(NH_3)_5]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^6$	9,1
$Fe^{2+} + \dot{O}H \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3,2 \cdot 10^8$	—	—
$Fe^{2+} + H\dot{O}_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$7,2 \cdot 10^5$	—	—
$Fe^{2+} + O{=}C_6H_4{=}O \rightarrow Fe^{3+} + O{-}C_6H_4{-}\dot{O}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^4$	7,9
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + \dot{O}H$	80	$1,8 \cdot 10^9$	10,1
$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{2+} + H\dot{O}_2$	$2 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{26}$	28,0
$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + \dot{S}O_4^-$	7	$1,3 \cdot 10^{11}$	12,6

Remarque : *o-phen* — phénanthroline ;
en — éthylènediamine.

Comme il ressort des exemples exposés, ces réactions, bien qu'elles se fassent entre des particules portant les charges du même signe, sont caractérisées par des facteurs préexponentiels considérables et des énergies d'activation peu élevées.

Dans le cas des ions complexes, les paramètres cinétiques des réactions sont susceptibles de varier dans les limites assez étendues, suivant la nature des ligands. Ainsi, le remplacement de F par Br dans le complexe $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ entraîne un accroissement de trois ordres de la constante de vitesse pour la réaction de ce complexe avec l'ion Cr^{2+}. Le remplacement de la phénanthroline (*o-phen*) par un autre ligand chélaté qu'est l'éthylènediamine (*en*) fait décroître de cinq ordres la constante de vitesse de l'échange électronique entre $[Co(Lig)_3]^{3+}$ et $[Co(Lig)_3]^{2+}$. C'est ce qui témoigne en faveur de la formation par le ligand, dans le complexe activé, d'une liaison en pont entre les ions centraux, cette liaison augmentant la probabilité de transfert électronique.

Un des réactifs peut être représenté par une particule complexe quelconque: une molécule ou un radical libre. Quelques exemples des réactions de ce genre sont présentés dans le même *Tableau 11*. Dans ce cas le phénomène de transfert d'électron peut se produire à l'intérieur de la sphère de coordination (c'est ce qu'on appelle transfert d'électron intrasphérique) à l'issue d'une complexation préalable de la particule réagissante avec l'ion central. C'est ainsi, par exemple, que s'effectuerait l'interaction de HO_2^- avec Fe^{3+}, qui conduit au radical libre $H\dot{O}_2$:

$$Fe^{3+} + HO_2^- \rightarrow Fe^{3+} + (HO_2^-)$$

$$Fe^{3+} + (HO_2^-) \rightarrow Fe^{2+} + H\dot{O}_2$$

On constate donc que la réaction est complexe, ce qui aurait pour conséquence un facteur préexponentiel anormalement élevé, extrêmement peu probable pour un processus élémentaire vrai. Le transfert d'électron entre ion et molécule est susceptible d'entraîner des transformations secondaires. C'est ainsi que lors de la réaction de Fe^{2+} avec le peroxyde d'hydrogène et l'ion persulfate, le transfert de l'électron cédé par Fe^{2+} provoque la rupture de la liaison O—O (voir *Tableau 11*).

Réactions hétérolytiques

Les réactions hétérolytiques sont caractérisées par une redistribution des charges entre les particules réagissantes. En conséquence, à titre de particules initiales ou finales intervenant dans ces réactions figurent, en règle générale, des ions. C'est pourquoi les processus hétérolytiques s'effectuent la plupart du temps en solution ou dans les solvants polaires. Dans les solvants non polaires peuvent intervenir des processus dans lesquels les particules initiales sont électriquement neutres. C'est ainsi que la triéthylamine réagit, par

le mécanisme hétérolytique, sur le bromure d'éthyle dans le benzène:

$$(C_2H_5)_3N: + C_2H_5:Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ + :Br^- \qquad (III.41)$$

Le sel de tétraéthylammonium qui en résulte est un composé à liaison ionique, et il précipite dans la solution.

La dissociation et la recombinaison hétérolytiques impliquent la mise en jeu, à titre de particule initiale ou finale, d'une molécule ou d'un ion possédant une orbitale incomplète. De telles particules ne peuvent vraisemblablement exister qu'en phase gazeuse et dans les solvants non polaires. Quant aux solvants polaires, dont les molécules renferment des atomes avec des doublets non partagés, lesdites particules n'y seront présentes que sous la forme de complexes correspondants.

La recombinaison hétérolytique a été étudiée en phase gazeuse, la réaction de BF_3 avec les amines servant d'exemple. Comme il ressort des données qui vont suivre, les valeurs des constantes de vitesse ne diffèrent que d'un ou de deux ordres par rapport aux facteurs de collisions, c.-à-d. que le processus se déroule pratiquement sans aucune barrière d'activation.

Constantes de vitesse (en l/mole·s) pour la réaction de BF_3 avec des amines à 25 °C

Amine	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
Constante de vitesse .	$8 \cdot 10^8$	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	$3{,}7 \cdot 10^9$

Parmi les processus de dissociation hétérolytique on peut également classer la dissociation des liaisons ioniques et fortement polaires dans les bases et les sels

$$Na : OH \rightarrow Na^+ + :OH^-$$

$$Cl : Hg : Cl \rightarrow Hg^{2+} + 2Cl^-$$

La dissociation hétérolytique de la liaison C—Cl est un stade intermédiaire intervenant dans les transformations de certains halogénures d'alcoyle en solution, comme

$$(CH_3)_3C : Cl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + :Cl^- \qquad (III.42)$$

L'énergie d'activation de cette réaction est de l'ordre de 20 kcal/mole.

Dans les réactions hétérolytiques bimoléculaires l'une des particules fait office de donneur d'un doublet non partagé, alors que la seconde sert d'accepteur de celle-ci. Les particules précitées sont respectivement appelées *constituants nucléophiles* et *électrophiles* de la réaction. Ainsi, dans la réaction (III.33), OH^- représente l'entité nucléophile qui attaque l'atome électrophile C appartenant à la molécule CH_3I. D'une façon analogue, dans la réaction (III.41), la triéthylamine dont l'atome d'azote possède un doublet non partagé est le nucléophile attaquant l'atome électrophile C lié à l'atome Br dans la molécule de bromure d'éthyle.

Tableau 12

Energies d'activation et facteurs préexponentiels pour quelques réactions de substitution nucléophile

Réaction	Solvant	E_a (kcal/mole)	k_0 (l/mole·s)
$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	CH_3OH	21,4	$6,4 \cdot 10^{11}$
$CH_2(OH)CH_2Cl + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(OH)CH_2(OH) + Cl^-$	H_2O	19,7	$1,2 \cdot 10^{10}$
$CH_2ClCOOH + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(OH)COOH + Cl^-$	H_2O	25,8	$4,5 \cdot 10^{11}$
$CH_2ICOOH + Cl^- \rightarrow CH_2ClCOOH + I^-$	H_2O	22,8	$2,6 \cdot 10^{11}$
$CH_2ICOOH + SCN^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(SCN)COOH + I^-$	H_2O	18,2	$4 \cdot 10^{10}$
$CH_2ClCOOH + I^- \rightarrow CH_2ICOOH + Cl^-$	H_2O	19,7	$1,4 \cdot 10^{11}$
$CH_3I + C_2H_5O^- \rightarrow CH_3OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	19,5	$1,9 \cdot 10^{11}$
$C_2H_5I + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	20,6	$2,2 \cdot 10^{11}$
$C_2H_5I + \beta\text{-}C_{10}H_7O^- \rightarrow C_2H_5OC_{10}H_7 + I^-$	C_2H_5OH	20,9	$2 \cdot 10^{11}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow$ $\rightarrow [C_6H_5N(CH_3)_3]^+ + I^-$	Alcool benzylique	14,4	$8,5 \cdot 10^{6}$
$C_5H_5N + CH_3I \rightarrow C_5H_5NCH_3^+ + I^-$ pyridine	$C_2H_2Cl_4$	13.2	$9,5 \cdot 10^{5}$
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	Acétone	11,7	$9,6 \cdot 10^{3}$
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	Benzène	11,2	$3,4 \cdot 10^{2}$

Face aux nombreux types possibles de réactions hétérolytiques élémentaires, on a étudié d'une façon assez détaillée, au point de vue cinétique, les substitutions nucléophiles sur un atome de carbone saturé. Les réactions de substitution du type (III. 35) sont appelées *substitutions nucléophiles*, si la particule attaquante C est nucléophile.

Les réactions de substitution nucléophile sur un atome de carbone saturé sont généralement désignées par S_N2 * (*Substitution nucleophilic*).

Le *Tableau 12* présente les valeurs des facteurs préexponentiels et des énergies d'activation pour un certain nombre de réactions s'effectuant par le mécanisme S_N2.

---

* Le chiffre 2 est introduit pour mettre en relief le caractère bimoléculaire du processus, à la différence des réactions désignées par S_N1 qui sont complexes et comportent un stade monomoléculaire de dissociation hétérolytique, suivi de la recombinaison de l'accepteur qui en résulte avec le nucléophile attaquant. Par le mécanisme S_N1 s'effectue notamment l'hydrolyse des halogénures de terbutyle, le premier stade de ce processus étant représenté par la réaction (III.42) suivie d'une réaction rapide

$$(CH_3:)_3C^+ + :OH^- \rightarrow (CH_3)_3C:OH$$

Tableau 13

Energie d'activation et facteurs préexponentiels pour certaines réactions de substitution des ligands donneurs associés à l'ion Pt^{2+}

Réaction	E_a (kcal/mole)	k_0 (l/mole·s)
$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightarrow PtCl_3^-(H_2O) + Cl^-$	22	$6 \cdot 10^9$
$Pt(NH_3)Cl_3^- + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2^{2-} + Cl^-$	20	$1,8 \cdot 10^8$
$Pt(NH_3)_2Cl_2$ *cis* $+ H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$	21	$3 \cdot 10^8$
$Pt(NH_3)_2Cl_2$ *trans* $+ H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$	21	$1,4 \cdot 10^9$
$Pt(NH_3)_3Cl^+ + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_3(H_2O)^{2+} + Cl^-$	19	$4 \cdot 10^8$
$Pt(dien)Cl^+ + Br^- \rightarrow Pt(dien)Br^+ + Cl^-$	15	$2 \cdot 10^8$
$Pt(dien)Cl^+ + I^- \rightarrow Pt(dien)I^+ + Cl^-$	11	$6 \cdot 10^6$
$Pt(dien)Cl^+ + SC(NH_2)_2 \rightarrow Pt(dien)[SC(NH_2)_2]^{2+} + + Cl^-$	11	$1,6 \cdot 10^7$
$Pt(PEt_3)_2Cl_2$ *trans* $+ NO_2^- \rightarrow Pt(PEt_3)_2ClNO_2 + Cl^-$	16	$6 \cdot 10^6$
$Pt(pip)_2Cl_2$ *trans* $+ NO_2^- \rightarrow Pt(pip)_2ClNO_2 + Cl^-$	15	$7 \cdot 10^7$

Remarque : *dien* — diéthylènetriamine $NH_2—CH_2CH_2$ >NH / $NH_2—CH_2CH_2$

pip — pipéridine

Les réactions dans lesquelles les agents attaquants sont les anions OH^-, les ions alcoolates et phénolates, les ions I^-, Cl^-, NCS^- sont caractérisées par des énergies d'activation de l'ordre de 20 kcal/mole et par des facteurs préexponentiels qui ne diffèrent que de 1 à 2 ordres au maximum du facteur de collisions. L'énergie d'activation pour les réactions de formation des sels de bases d'ammonium quaternaires (réactions de Menchoutkine) se chiffre par 10 à 15 kcal/mole, mais ces réactions présentent une faible valeur du facteur stérique : 10^{-4} à 10^{-9}.

L'apparition d'une énergie d'activation considérable s'explique aisément, si l'on tient compte de ce que dans le complexe activé doit se produire une forte déformation des angles valentiels ayant pour sommet l'atome de carbone qui est le siège de la substitution. On a établi pour les réactions se déroulant par le mécanisme S_N2 que le nucléophile s'approche de la molécule du côté opposé à celui où se trouve l'anion qui prend naissance *. Il s'ensuit que si l'on considère que

* Ce phénomène a été mis en évidence dans les réactions de substitution nucléophile sur un atome de carbone asymétrique. On a trouvé que dans ce cas la substitution entraîne toujours l'inversion de la configuration stérique, alors que si le nucléophile s'approchait du même côté où se détache l'anion remplacé, la configuration stérique resterait intacte.

l'état de transition est un état intermédiaire par rapport aux états initial et final, les trois liaisons conservées devront se situer dans un seul et même plan, ce qui a pour conséquence une déformation des angles entre celles-ci, qui passent de 109 à 120° (fig. 33).

Les réactions hétérolytiques comprennent également un grand nombre de réactions de substitution des ligands dans les complexes.

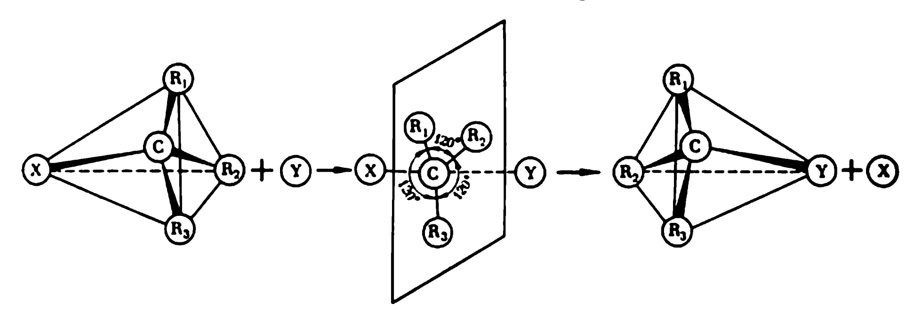


Fig. 33. Changement de la configuration stérique d'une molécule dans une substitution nucléophile

A titre illustratif, dans le *Tableau 13* sont présentés l'énergie d'activation et les facteurs préexponentiels pour plusieurs réactions de remplacement de l'ion Cl^- par d'autres ligands donneurs dans les complexes carrés au platine. Les gammes de valeurs de l'énergie d'activation (11 à 22 kcal/mole) et des facteurs préexponentiels (10^7 à 10^{10} l/mole·s) diffèrent peu des gammes de valeurs correspondantes pour les substitutions sur un atome de carbone saturé (voir *Tableau 13*).

Si l'on se guide sur des considérations formelles, on pourra également classer parmi les substitutions nucléophiles les réactions protolytiques, autrement dit les *transferts protoniques*

$$B: + H:A \rightarrow B:H^+ + :A^-$$

Tous les processus de dissociation des acides et des bases faibles rentrent dans cette catégorie:

$$CH_3COO:H + :O\begin{smallmatrix}H\\ H\end{smallmatrix} \rightarrow CH_3COO:^- + \left[H:O\begin{smallmatrix}H\\ H\end{smallmatrix}\right]^+$$

$$:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H + H:O-H \rightarrow \left[H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-H\right]^+ + :O-H^-$$

Ces réactions se déroulent à des vitesses très grandes. On a mesuré la constante de vitesse pour certaines réactions de transfert protonique. Les valeurs de quelques constantes sont présentées dans le

Tableau 14

Constantes de vitesse et énergies d'activation pour quelques réactions protolytiques

Réaction	k (l/mole·s) à 25 °C	E_a (kcal/mole)
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows HSO_4^- + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{10}$	—
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{10}$	—
$H_2O + CH_3NO_2 \rightarrow CH_2NO_2^- + H_3O^+$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	—
$H_2O + ClCH_2CH_2NO_2 \rightarrow H_3O^+ + ClCH_2CHNO_2^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	20
$H_2O + CH_3COCH_2NO_2 \rightarrow H_3O^+ + CH_3COCHNO_2^-$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	19

Tableau 14. Il ressort des données du *Tableau 14* que l'ordre de la valeur des constantes de vitesse coïncide avec celui du facteur de collisions, c.-à-d. que le processus s'effectue pratiquement à chaque collision.

Les réactions protolytiques donnant lieu à la rupture d'une liaison C—H font exception à cette règle; elles se déroulent à des vitesses nettement inférieures. La dissociation des pseudo-acides que sont les dérivés nitrés des hydrocarbures paraffiniques ou arylaliphatiques peut servir d'exemple de tels processus:

$$R-CH_2-NO_2 + H_2O \rightarrow R-CH-NO_2^- + H_3O^+$$

Dans le *Tableau 14* figurent également les constantes de vitesse et les énergies d'activation pour l'ionisation de quelques pseudo-acides.

Transformations de molécules s'effectuant avec formation intermédiaire d'un complexe activé cyclique

Dans la plupart des cas, comme il ressort de ce qui vient d'être exposé, ce sont les radicaux libres qui interviennent dans les réactions homolytiques, alors que dans les réactions hétérolytiques leur rôle est rempli par les ions. S'il s'agit des réactions qui se déroulent par l'intermédiaire d'un complexe activé cyclique et au cours desquelles il y a rupture et formation synchrones de quantités égales de liaisons, il peut se produire une transformation directe de particules à valence saturée que sont les molécules en d'autres particules à valence saturée.

A titre d'exemple d'une telle réaction, on peut citer la réaction (III.40) de décomposition directe, en phase gazeuse, du bromure d'éthyle, qui fournit le bromure d'hydrogène et l'éthylène. Cette réaction présente une énergie d'activation de 53,7 kcal/mole, alors que son effet thermique ne s'élève qu'à 19,2 kcal/mole. On en déduit que la barrière d'activation de la réaction est de 34,5 kcal/mole. Une

barrière aussi haute serait due à une forte déformation des angles valentiels et une modification considérable de la longueur des liaisons dans le complexe activé. Les atomes H et Br dans la molécule non modifiée C_2H_5Br ne peuvent se trouver à une distance inférieure à 2,54 Å (fig. 34), alors qu'à la fin de la réaction ils doivent se rapprocher dans la molécule HBr jusqu'à une distance de 1,41 Å.

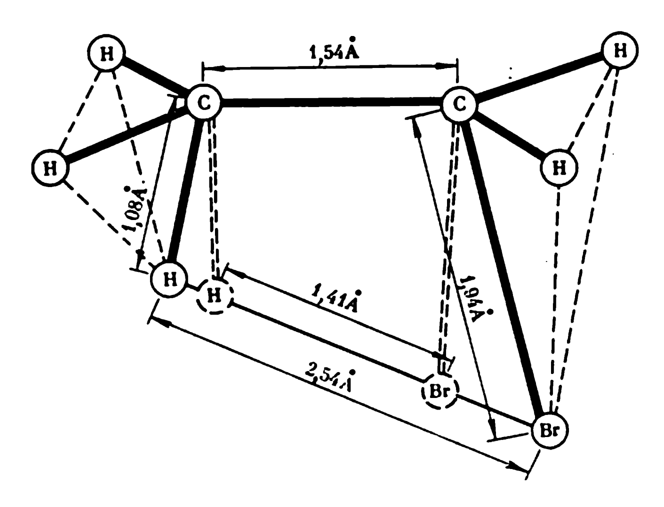


Fig. 34. Modèle de la molécule de bromure d'éthyle
Le double pointillé montre la distorsion limite des liaisons C—H et C—Br lors de la décomposition de C_2H_5Br en C_2H_4 et HBr

De ce fait, dans le complexe activé doivent être fortement déviés les angles H—C—C et C—C—Br ainsi qu'être modifiées les longueurs des liaisons C—H et C—Br.

Les complexes activés cycliques hexagonaux présentent vraisemblablement des tensions de beaucoup moins considérables. La formation intermédiaire de tels complexes activés permet le déroulement des réactions d'addition d'oléfines aux hydrocarbures diéniques (réactions de Diels-Alder). Les réactions de ce type mettent en jeu des énergies d'activation de l'ordre de 25 à 28 kcal/mole. C'est ainsi que l'addition d'une molécule de butadiène sur une autre, conduisant au vinyl-4-cyclohexène s'effectue avec une énergie d'activation de 24,7 kcal/mole:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ HC \\ | \\ HC \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CH{=}CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH_2 & & CH{=}CH_2 \\ HC & & CH \\ \vdots & & \vdots \\ HC & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH_2 & & CH{=}CH_2 \\ HC & & CH \\ \| & & | \\ HC & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array}$$

§ 8. Réactions photochimiques élémentaires

On entend par *réactions photochimiques* les réactions dans lesquelles l'activation des particules de l'un des réactifs est due à l'absorption d'un quantum de lumière (photon).

Si un flux lumineux d'une intensité I traverse une certaine couche de solution ou de gaz d'une épaisseur dl, la quantité de lumière absorbée sera, selon la loi de Lambert-Beer, proportionnelle à l'intensité I, à la concentration c du corps absorbant la lumière et à l'épaisseur l traversée :

$$-dI = \varepsilon Ic\, dl \qquad \text{(III.43)}$$

où ε est le coefficient de proportionnalité. Ledit coefficient dépend de la nature de l'absorbant et de la longueur d'onde de la lumière absorbée ; on l'appelle *coefficient d'absorption molaire*. Tout corps est caractérisé par une fonction $\varepsilon(\lambda)$ qui décrit quantitativement le spectre d'absorption du corps.

Dans sa forme intégrale, l'équation (III.43) peut s'écrire :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cl} \qquad \text{(III.44)}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente ; I, l'intensité de la lumière traversant la couche d'une épaisseur l. Le rapport de l'intensité après traversée à celle de la lumière incidente, pour une longueur d'onde donnée, peut être déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre. La valeur de ε est aisément déduite de ce rapport, conformément à (III.44).

Le coefficient d'absorption n'est nettement différent de zéro que dans une ou quelques régions du spectre, caractéristiques du corps considéré. Dans le cas des atomes ces régions sont très étroites et portent le nom de *raies d'absorption* ; les spectres des corps en état atomique sont appelés *spectres de raies*. S'il s'agit des molécules, surtout en solution, ces régions sont larges et portent le nom de *bandes d'absorption*. Chaque bande possède un ou plusiers maximums d'absorption qui ne sont autres que les maximums de la fonction $\varepsilon(\lambda)$. Pour les absorbants les plus efficaces, les coefficients d'absorption peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 10^5 l/mole·cm.

La particule qui s'est formée à la suite de l'absorption d'un quantum de lumière possède de l'énergie électronique excessive, aussi est-elle susceptible de subir un certain nombre de transformations chimiques qui ne sont pas propres à cette même particule à l'état fondamental.

La particule en état excité a une durée de vie très courte, à peu près 10^{-8} s. Ceci est en rapport avec un certain nombre de processus physiques aboutissant à la désactivation de la particule excitée. Mentionnons tout d'abord le retour de la particule à l'état fondamental à la suite de l'émission d'un quantum lumineux. On réserve à ce phénomène l'appellation de *fluorescence*. Les molécules de certains corps peuvent passer de l'état excité à un état dit *métastable*, c.-à-d.

un tel état excité qui empêche le passage à l'état fondamental (*transition interdite*).

A l'état métastable les molécules possèdent deux électrons célibataires, c.-à-d. deux valences libres, aussi cet état est-il appelé *biradicalaire* ou *triplet*. La transition de l'état à valence saturée (singulet) à l'état biradicalaire et *vice versa* est entravée, car elle entraîne un changement d'orientation du spin chez l'un des électrons. Les états biradicalaires métastables présentent une durée de vie de beaucoup plus prolongée (dans certains cas jusqu'à 1 s) comparativement aux états singulets excités ordinaires.

La transition à l'état métastable est possible, si l'énergie de cet état est inférieure à celle de l'état singulet excité (fig. 35).

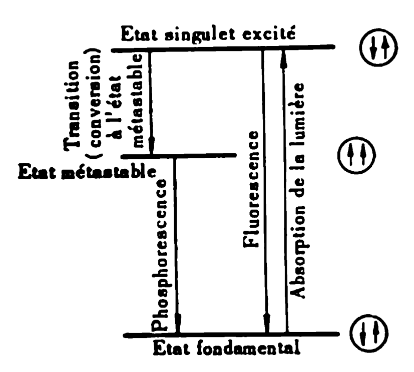


Fig. 35. Schéma des transformations subies par une particule excitée par voie photochimique

Tout en possédant une énergie excessive, les molécules à l'état métastable ont en plus deux valences libres, aussi présentent-elles une réactivité encore plus grande que celle des molécules excitées ordinaires.

Les molécules métastables, aussi bien que les molécules excitées ordinaires, sont susceptibles de se désactiver par émission d'un quantum de lumière pour aboutir à l'état fondamental. La différence de ce phénomène d'avec la fluorescence consiste en ce que l'émission en question persiste beaucoup plus longtemps: le corps peut émettre une postluminescence durant plusieurs secondes consécutives à l'arrêt de l'exposition à la lumière. Une telle luminosité rémanente a reçu le nom de *phosphorescence*.

Outre la désactivation par suite de l'émission d'un quantum lumineux, les particules excitées peuvent subir une désactivation résultant de la conversion de l'énergie d'excitation électronique en énergie de vibration des atomes. Cette transition peut aussi bien s'effectuer par voie intramoléculaire que résulter de la collision de la particule excitée avec d'autres molécules.

Dans un grand nombre de cas l'excitation des molécules provoque la rupture de telles ou telles liaisons chimiques, la conséquence en étant la formation de radicaux libres. On trouvera ci-après quelques réactions photochimiques donnant lieu à la formation de radicaux libres:

$$\dot{I}_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{I}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{O}H$$

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{B}r$$

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\dot{C}l$$

$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow \dot{C}H_3 + HC\dot{O}$$

$$Hg(CH_3)_2 + h\nu \rightarrow \dot{H}gCH_3 + \dot{C}H_3$$

$$CH_3I + h\nu \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{I}$$

$$(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow CH_3\dot{C}O + \dot{C}H_3$$

$$CH_3-N=N-CH_3 + h\nu \rightarrow 2\dot{C}H_3 + N_2$$

Les réactions sus-indiquées interviennent sous l'effet d'une irradiation ultraviolette ayant une longueur d'onde de 2000 Å environ. Les quanta d'une telle lumière ont une énergie

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 6{,}62\cdot 10^{-27}\frac{3\cdot 10^{10}}{2\cdot 10^{-5}} = 10^{-11} \text{ erg}$$

ce qui équivaut à $6{,}02\cdot 10^{12}$ erg/mole (à peu près 150 kcal/mole).

Outre la dissociation en radicaux libres, dans certains cas une décomposition des particules excitées en particules à valence saturée peut avoir lieu. C'est ainsi que les cétones renfermant des alcoyles suffisamment importants sont susceptibles de se décomposer photochimiquement en une cétone renfermant un moindre nombre d'atomes et une oléfine:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + h\nu \rightarrow \begin{array}{l} H_3C-\underset{\underset{\vdots}{\overset{\|}{O}}}{C}-CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \quad H-C-H \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; CH_3 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH=CH_2 + \underset{\text{(forme énolique de l'acétone)}}{CH_3-C(OH)=CH_2}$$

L'isomérisation de la particule excitée est elle aussi possible. L'exemple le plus simple d'un tel phénomène est représenté par l'isomérisation photochimique de l'azobenzène, dans la molécule duquel, à l'état excité biradicalaire, le pivotement autour de la double liaison devient possible:

$$\begin{array}{c} H_5C_6 \quad\quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N=N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} H_5C_6 \quad\quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{N}-\dot{N} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} H_5C_6 \\ \quad\diagdown \\ \quad N=N \\ \qquad\quad \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

En dehors des transformations monomoléculaires des particules excitées, on peut également observer des réactions bimoléculaires résultant du choc d'une particule excitée contre une molécule non excitée quelconque.

Ainsi, la particule excitée est susceptible de transmettre son énergie à une autre particule, en provoquant par là même la décom-

position de cette dernière. Une telle transmission de l'excitation est en mesure d'entraîner, sous l'action de la lumière d'une longueur d'onde déterminée, une transformation photochimique d'un corps qui n'est point capable d'absorber, à l'état normal, la lumière d'un domaine spectral donné. Ce phénomène a reçu le nom de *photosensibilisation* (*sensibilisation par photons*), et le corps servant de transporteur d'énergie lumineuse est appelé photosensibilisateur.

A titre d'exemple de photosensibilisateur on peut citer l'atome Hg qui, sous l'action d'une lumière à $\lambda \sim 2000$ Å, est susceptible de passer à un état excité possédant une énergie de 112 kcal/atome-g. De tels atomes de mercure excités sont de nature à provoquer, par exemple lors de la collision avec les molécules d'hydrocarbures RH, la décomposition de ceux-ci en radicaux libres:

$$Hg^* + RH \rightarrow Hg + \dot{R} + \dot{H}$$

Des cas peuvent se présenter où la particule excitée subit elle-même une transformation chimique à la suite d'une collision avec une autre molécule. Ainsi, nombre d'hydrocarbures aromatiques mis en un état excité (vraisemblablement biradicalaire) s'additionnent d'une molécule d'oxygène pour donner des peroxydes. Par exemple:

Les phénomènes de ce genre sont appelés *addition photochimique*.

La conséquence en est que la particule excitée risque de subir une transformation consistant dans une oxydoréduction (*phototransfert électronique*). C'est ainsi que l'exposition à la lumière des solutions de stéarate ferrique provoque le transfert d'un électron perdu par l'un des ions stéarate au profit de l'ion Fe^{3+}, ce qui a pour effet la réduction de ce dernier jusqu'à Fe^{2+} et la libération d'un radical stéarate libre:

$$Fe(C_{17}H_{35}COO)_3 \rightarrow Fe(C_{17}H_{35}COO)_2 + C_{17}H_{35}\dot{C}O_2$$

La formation de $C_{17}H_{36}\dot{C}O_2$ est mise en évidence par un dégagement de $\dot{C}O_2$ qui est le résultat d'une réaction secondaire qu'est la décomposition du radical libre $C_{17}H_{35}\dot{C}O_2$ fournissant une molécule CO_2 et un radical libre $\dot{C}_{17}H_{35}$.

Un caractère distinctif majeur des réactions photochimiques élémentaires est l'indépendance de leur vitesse vis-à-vis de la température.

La variation de température apporte des modifications à la distribution de Maxwell-Boltzmann dans le système. En cas où le processus n'est pas de nature photochimique (c.-à-d. qu'il s'effectue à l'abri de la lumière), il en résulte un changement de vitesse de la

réaction par modification de la proportion des particules riches en énergie (particules actives). La vitesse du processus photochimique est déterminée par la probabilité d'absorption des quanta lumineux par les molécules de corps initiaux, laquelle ne dépend pratiquement pas de leur énergie thermique. C'est pourquoi la modification de la distribution de Maxwell-Boltzmann dans le système et, partant, la variation de température n'influent pas sur la vitesse de la transformation photochimique.

Il ressort des exemples précités des réactions photochimiques élémentaires que dans un grand nombre de cas les transformations des particules excitées conduisent aux radicaux libres. Ces radicaux entrent ultérieurement en réactions non photochimiques (pouvant s'effectuer à l'abri de la lumière). De ce fait, les processus déclenchés par les photons comportent ordinairement plusieurs stades élémentaires. Certaines lois cinétiques régissant le déroulement de ces processus seront envisagées dans le § 2 du chapitre VI.

§ 9. Rôle du milieu dans l'acte élémentaire

La théorie des vitesses absolues des réactions ne s'étend, strictement parlant, qu'aux réactions intervenant dans les gaz parfaits où les particules initiales et le complexe activé peuvent être envisagés isolément du milieu ambiant. En solution, la formation du complexe activé à partir des particules initiales est accompagnée de tels ou tels changements intervenant dans les interactions entre les particules réagissantes et les molécules de solvant. C'est ainsi que dans la réaction

$$CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$$

le complexe activé doit se présenter sous la forme d'une particule du type

$$I^{-1/2e} \cdots CH_3 \cdots Cl^{-1/2e}$$

dans laquelle la charge négative, à l'état initial portée exclusivement par l'ion Cl^-, se trouve répartie entre les atomes I et Cl. Il s'ensuit qu'au fur et à mesure de la formation du complexe activé la solvatation de l'atome Cl ira décroissant, alors que celle de l'atome I s'accentuera.

Lorsqu'une réaction chimique élémentaire intervient en solution, les particules du milieu ambiant que sont les molécules de solvant et les molécules ou ions de solutés participent d'une façon ou d'une autre à ce phénomène. De ce fait, la valeur de la constante de vitesse est dans telle ou telle mesure fonction de la nature du solvant dans lequel intervient la réaction élémentaire.

Il est évident qu'on doit s'attendre à une forte influence du milieu sur la valeur de la constante de vitesse dans les réactions où la formation du complexe activé est accompagnée d'une reconstruction des enveloppes de solvatation des particules initiales.

Si l'on veut étendre la théorie des vitesses absolues des réactions à la cinétique des réactions en solution, il est indispensable de faire entrer en ligne de compte les interactions intermoléculaires des particules initiales et du complexe activé avec les molécules du milieu ambiant. On peut y parvenir en partant de l'équation (III.8) ayant trait à la théorie des vitesses absolues des réactions:

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}}$$

Dans cette équation $\Delta G_0^{\neq}$ est la différence de potentiels isobares du complexe activé et des particules initiales pour les concentrations égales à 1 mole/l. La thermodynamique chimique enseigne que dans les solutions vraies

$$G = \overline{G}_0 + RT \ln c + RT \ln \gamma$$

où $\overline{G}_0$ est le potentiel isobare correspondant à l'activité égale à l'unité; γ, le coefficient d'activité.

La valeur de $\overline{G}_0$ ne dépend pas de la composition de la solution, c.-à-d. que cette quantité est une constante thermodynamique. Les quantités G_0 dont est composé $\Delta G_0^{\neq}$ sont liées à $\overline{G}_0$ par la relation

$$G_0 = \overline{G}_0 + RT \ln \gamma$$

En désignant

$$\Delta \overline{G}_0^{\neq} = \overline{G}_0^{\neq} - \overline{G}_0^{(A)} - \overline{G}_0^{(B)} - \ldots$$

(ici A, B, . . . sont les particules initiales), il est facile de transformer l'équation (III.8) pour aboutir à l'expression

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta \overline{G}_0^{\neq}}{RT}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \qquad \text{(III.45)}$$

où k_0 est la constante de vitesse de réaction dans un milieu pour lequel les coefficients d'activité des particules initiales et du complexe activé sont posés égaux à l'unité.

La relation (III.45) connue sous le nom d'*équation de Brönsted-Björrum* résout en principe le problème de l'influence exercée par le milieu sur la vitesse de la réaction élémentaire, ramenant ce problème à la détermination du coefficient d'activité des corps initiaux et du complexe activé. Toutefois, alors qu'il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer les coefficients d'activité des réactifs, la quantité $\gamma^{\neq}$ ne se prête pas à la détermination par voie expérimentale à partir de données indépendantes. Pour cette raison, la relation (III.45) ne trouve que des applications restreintes lorsqu'il s'agit d'élucider la question de l'influence qu'exerce le milieu sur la vitesse des réactions élémentaires. On n'a recours à la relation (III.45) que dans les cas relativement peu nombreux où l'on peut soit formuler *a priori* un jugement théorique qualitatif sur la valeur de $\gamma^{\neq}$, soit en proposer une appréciation quantitative. Quelques exemples de ce genre seront envisagés dans ce qui suit.

Influence du milieu sur la vitesse des réactions homolytiques

Dans les réactions homolytiques la formation du complexe activé n'est pas liée à une redistribution appréciable des charges électriques entre les atomes réagissants. C'est pourquoi ce phénomène ne doit pas provoquer une forte modification des actions intermoléculaires, c.-à-d. qu'il s'effectue sans donner lieu à des changements considé-

Tableau 15

Constantes de vitesse de quelques réactions homolytiques intervenant en milieux variés

Réaction	Température (°C)	Milieu	k (s^{-1} ou $l \cdot mole^{-1} \cdot s^{-1}$)
α-Pinène ⇄ Dipentène	198	Phase gazeuse	$1,43 \cdot 10^{-3}$
		Ether de pétrole	$2,13 \cdot 10^{-3}$
Décomposition de N_2O_5	20	Phase gazeuse	$1,65 \cdot 10^{-5}$
	20	CCl_4	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	20	$CHCl_3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	20	CH_3NO_2	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Décomposition de l'azo-isobutyronitrile	80	Benzène	$1,51 \cdot 10^{-4}$
	80	Xylène	$1,00 \cdot 10^{-4}$
	80	CH_3COOH	$1,50 \cdot 10^{-4}$
	80	Diméthyl-N,N-aniline	$1,83 \cdot 10^{-4}$
	80	$C_{12}H_{23}SH$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
	80	CCl_4	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Décomposition du nitroso-acétanilide	20	Benzène	$7,7 \cdot 10^{-5}$
	20	Toluène	$5,75 \cdot 10^{-5}$
	20	CCl_4	$6,75 \cdot 10^{-5}$
	20	Nitrobenzène	$8,35 \cdot 10^{-5}$
	20	Chlorobenzène	$6,65 \cdot 10^{-5}$
	20	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Addition du cyclopentadiène sur la benzoquinone	25	C_2H_5OH	$0,48 \cdot 10^{-5}$
	25	Benzène	$0,72 \cdot 10^{-2}$
	25	CCl_4	$0,72 \cdot 10^{-2}$
	25	Nitrobenzène	$3,5 \cdot 10^{-2}$
Dimérisation du cyclopentadiène	50	Phase gazeuse	$0,62 \cdot 10^{-5}$
	50	C_2H_5OH	$2 \cdot 10^{-5}$
	50	CH_3COOH	$1 \cdot 10^{-5}$
	50	Nitrobenzène	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	50	CS_2	$0,7 \cdot 10^{-5}$
	50	Benzène	$1 \cdot 10^{-5}$
	50	CCl_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	50	Paraffine	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	50	Cyclopentadiène	$0,7 \cdot 10^{-5}$

rables dans le milieu ambiant. Pour cette raison, il est permis de s'attendre que le passage de la phase gazeuse dans la solution ou le changement de solvant n'influent pas sensiblement sur la constante de vitesse d'une réaction homolytique. Dans le *Tableau 15* sont présentées les valeurs des constantes de vitesse pour quelques réactions homolytiques intervenant en phase gazeuse et au sein de divers solvants. Pour chaque réaction, la valeur de la constante de vitesse dépend peu de la nature du solvant et se situe dans les limites d'un ordre.

Influence de la force ionique de la solution sur la vitesse de la réaction ionique. Effet de sel

Dans les solutions diluées la dépendance du coefficient d'activité d'un ion envers la force ionique de la solution est décrite par l'équation de Debye-Hückel (I.2)

$$\lg \gamma = -1{,}82 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z^2 \sqrt{I}$$

où D est la constante diélectrique ; T, la température absolue en °K ; I, la force ionique de la solution, définie par la relation (I.1). Conformément à cette équation, l'unique caractéristique de l'ion, qui tienne sous sa dépendance le coefficient d'activité dudit ion, est la charge z de celui-ci. Etant donné que la charge du complexe activé est égale à la somme des charges des particules réagissantes et, donc, est connue, l'équation (III.45) peut être appliquée à l'étude quantitative de l'influence qu'exerce la force ionique de la solution sur la vitesse de la réaction ionique dans les solutions diluées. Si les charges des ions réagissants sont égales à z_A et z_B, la charge du complexe activé sera égale à $z_A + z_B$. Compte tenu de ce fait, on peut faire subir à la relation (III.45) des transformations peu complexes pour aboutir à l'expression suivante:

$$k = k_0 e^{8{,}37 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z_A z_B \sqrt{I}}$$

ou

$$\lg k = \lg k_0 + 3{,}65 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z_A z_B \sqrt{I} \qquad \text{(III.46)}$$

La figure 36 représente la dépendance de la constante de vitesse vis-à-vis de la force ionique de la solution pour quelques réactions ioniques. Avec les coordonnées $\lg (k/k_0)$, $\sqrt{I}$ et à condition que les valeurs de la force ionique soient suffisamment faibles, la dépendance linéaire se manifeste nettement dans tous les cas. Dans le *Tableau 16* sont confrontés les coefficients angulaires des droites représentant la dépendance de $\lg (k/k_0)$ envers $\sqrt{I}$. On y trouve, d'une part, les valeurs obtenues par voie expérimentale et, d'autre part, celles calculées pour les réactions correspondantes d'après la formule $3{,}65 \cdot 10^6 D^{-3/2} T^{-3/2} z_A z_B$. Comme on le voit dans le tableau, dans tous les cas les données expérimentales coïncident parfaitement avec les données théoriques.

Valeurs des coefficients angulaires d'inclinaison des droites dans les coordonnées $\lg (k/k_0)$, $\sqrt{I}$ pour quelques réactions ioniques intervenant en solutions aqueuses (à 25 °C)

Réaction	z_A	z_B	Coefficient angulaire	
			calculé d'après (III.46)	trouvé expérimentalement
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + HgBr^+$ *	+2	+2	4,08	4,0
$S_2O_8^{2-} + I^- \rightarrow \dot{S}O_4^- + SO_4^{2-} + \dot{I}$ **	−2	−1	2,04	2,0
$C_{12}H_{22}O_{11} + OH^- \rightarrow$ inversion	0	−1	0	0
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$	+2	−1	−2,04	−1,9

* Cette réaction est suivie d'une réaction rapide

$$HgBr^+ + [Co(NH_3)_5Br]^{2+} \longrightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + HgBr_2$$

ainsi que de l'addition de H_2O à $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ avec formation de $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$.

** Cette réaction est suivie d'une réaction rapide

$$\dot{S}O_4^- + I^- \longrightarrow SO_4^{2-} + \dot{I}$$

et d'une recombinaison d'atomes

$$\dot{I} + \dot{I} \longrightarrow I_2$$

L'influence de la force ionique sur la constante de vitesse de la réaction a reçu le nom d'*effet de sel primaire*.

Selon la théorie, dans son exposé le plus simple qui vient d'être présenté, l'effet de sel primaire ne peut se manifester que dans les

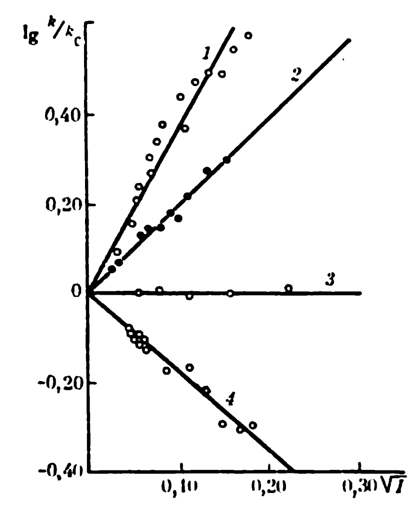


Fig. 36. Dépendance de la constante de vitesse des réactions ioniques vis-à-vis de la force ionique de la solution (selon La Mer):

1 — $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + HgBr^+$; *2* — $S_2O_8^{2-} + I^- \rightarrow \dot{S}O_4^- + SO_4^{2-} + \dot{I}$; *3* — $C_{12}H_{22}O_{11} + OH^- \rightarrow$ inversion; *4* — $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$

réactions entre deux ions. Il est d'ailleurs à noter qu'avec l'augmentation de la force ionique la vitesse de la réaction entre les ions de même signe croît, alors que la vitesse de la réaction entre les ions de signe contraire diminue.

Etant donné que l'équation de Debye-Hückel a un caractère approximatif et n'est valable que pour les solutions fortement diluées, l'équation (III.46) peut elle aussi être considérée comme équation approximative. Une force ionique considérable est notamment de nature à produire un certain effet de sel même dans les réactions mettant en jeu des molécules polaires électriquement neutres, alors que les valeurs des effets de sel primaires pour les réactions ioniques seront différentes de celles calculées à partir de l'équation (III.46).

L'effet de sel décrit est appelé effet de sel primaire, à la différence du soi-disant effet de sel secondaire. Le fait est que la force ionique de la solution influe sur la valeur de la concentration des ions résultant de la dissociation d'électrolytes faibles. C'est ainsi que la concentration de l'anion d'un acide faible quelconque HA est déterminée par la relation $a_{H^+}a_{A^-}/a_{HA} = K_a$.

Etant donné que $a = c\gamma$, la concentration de l'anion sera déterminée par la formule

$$c_{A^-} \approx \sqrt{\frac{K_a a_{HA}}{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}}$$

Les quantités γ_{H^+} et γ_{A^-} décroissant avec l'accentuation de la force ionique, conformément à l'équation (I.2), il s'ensuit que c_{A^-} ira croissant. L'augmentation de concentration de l'anion A^- est responsable de l'accélération de la réaction mettant en jeu cet anion.

L'influence qu'exerce la force ionique de la solution sur la vitesse de réaction, influence causée par la variation de la concentration d'un ion quelconque intervenant dans la réaction, est appelée *effet de sel secondaire.*

Influence du solvant sur la vitesse des réactions hétérolytiques

A l'encontre des réactions homolytiques, les réactions hétérolytiques entraînent une redistribution considérable des charges entre les particules réagissantes. De ce fait, les enveloppes de solvatation doivent subir une reconstruction notable au cours des réactions hétérolytiques. Nous l'avons déjà montré en citant comme exemple la réaction

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$$

Il faut donc s'attendre, lorsqu'il s'agit des réactions hétérolytiques, à une forte influence du milieu sur la vitesse de la réaction. Les vitesses relatives de la réaction de l'iodure de méthyle avec

l'ion Cl^-, opérée dans des solvants divers, peuvent servir d'exemple, ces vitesses variant, suivant le solvant, dans les limites de 7 ordres (*Tableau 17*).

Tableau 17

Constantes de vitesse relatives de la réaction $CH_3I + Cl^-$ opérée dans des solvants variés à 25 °C (selon Parker)

Solvant	Constante de vitesse relative
CH_3OH	1
$HCONH_2$	12,5
$HCONHCH_3$	45,3
$HCON(CH_3)_2$	$1,2 \cdot 10^6$
$CH_3CON(CH_3)_2$	$7,4 \cdot 10^6$

Un second exemple est donné par la solvolyse du chlorure de terbutyle, dans laquelle la réaction élémentaire primaire qui détermine la vitesse du processus global (voir p. 120) consiste dans la rupture hétérolytique de la liaison C—Cl avec formation d'une paire ionique:

$$(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+ \cdots Cl^-$$

La molécule de chlorure de terbutyle qui présente un degré de solvatation relativement faible fournit en l'occurrence deux ions fortement solvatés. Il est naturel de supposer que la formation du complexe activé est déjà accompagnée d'une polarisation considérable de la liaison C—Cl et, partant, d'une reconstruction notable de l'enveloppe de solvatation.

La figure 37 donne les constantes de vitesse pour la solvolyse du chlorure de terbutyle dans plusieurs solvants, ces constantes variant dans les limites de 9 ordres.

En première approximation, la solvatation peut être considérée comme résultat de l'effet orientant et polarisant produit par le champ électrostatique de l'ion ou du dipôle sur les molécules de solvant. On a proposé plusieurs relations qui mettent les constantes de vitesse pour les réactions entre ions ou molécules dipolaires en rapport avec la constante diélectrique du solvant dont la valeur est liée à la polarisabilité macroscopique du solvant.

A titre d'exemple, on peut envisager l'influence exercée par la constante diélectrique sur les réactions ioniques.

On a supposé plus haut, au cours de l'étude de l'interaction des ions, que les deux ions réagissants et le complexe activé peuvent être considérés comme charges ponctuelles. Cette approximation

admise, il se trouve que la constante de vitesse limite k_0 (pour la force ionique $I = 0$) ne doit pas dépendre de la constante diélectrique du milieu, ce qui contrarie les données expérimentales. Il en découle que s'il s'agit de l'influence qu'exerce la constante diélectrique sur

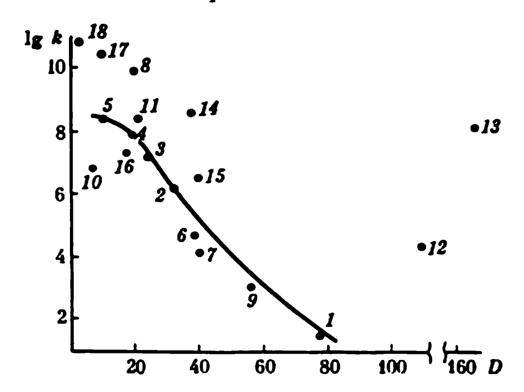


Fig. 37. Dépendance de la constante de vitesse pour la solvolyse du chlorure de terbutyle (en s^{-1}) vis-à-vis de la constante diélectrique du solvant, à 25 °C (selon Roudakov):

1 — eau; *2* — méthanol; *3* — éthanol; *4* — isopropanol; *5* — butanol tertiaire; *6* — éthylèneglycol; *7* — glycérine; *8* — acétone; *9* — acide formique; *10* — acide acétique; *11* — anhydride acétique; *12* — formamide; *13* — propionylméthylamide; *14* — diméthylformamide; *15* — nitrométhane; *16* — ammoniaque; *17* — chlorure de terbutyle; *18* — dioxanne

la vitesse de la réaction ionique, les particules réagissantes et le complexe activé ne peuvent être considérés comme des charges ponctuelles. Si l'on suppose que les ions ont une forme sphérique et que l'on présente le complexe activé sous la forme de deux sphères réunies, r étant la distance entre les centres, on pourra démontrer que

$$\frac{d \ln k_0}{d(1/D)} = -\frac{\varepsilon^2 z_A z_B}{kTr}$$

où D est la constante diélectrique; ε, la charge électronique; z_A et z_B, les nombres d'unités de charge portées par les ions A et B, c.-à-d. que $\ln k_0$ est une fonction linéaire de $1/D$. La figure 38 représente la dépendance de $\lg k_0$ vis-à-vis de $1/D$ pour la réaction

$$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$$

Comme on voit dans le dessin, la dépendance linéaire est strictement observée. Il est à noter que, conformément aux prévisions théoriques, $\lg k_0$ décroît avec l'augmentation de $1/D$, c.-à-d. que la constante de vitesse de la réaction entre les ions de même signe croît avec l'augmentation de la constante diélectrique. Par contre, dans les réactions entre les ions de signe contraire, telles que

$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow (NH_2)_2CO$$

la vitesse de la réaction décroît avec l'élévation de la constante diélectrique du milieu (fig. 39).

Toutefois, la corrélation entre les valeurs des constantes de vitesse et des constantes diélectriques ne se montre possible que dans les limites d'un groupe de solvants se classant dans une même série homologue, ou bien pour une série de mélanges de composition variée, préparés à partir d'une paire de solvants déterminée. Ainsi, on constate une dépendance fonctionnelle certaine entre la cons-

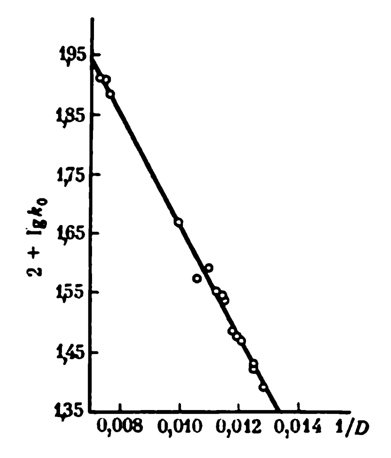


Fig. 38. Dépendance de la constante de vitesse pour la réaction

$$BrCH_2COO^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$$

vis-à-vis de la constante diélectrique du milieu (selon La Mer)

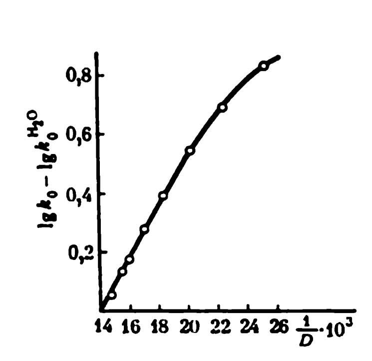


Fig. 39. Dépendance de la constante de vitesse pour la réaction

$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2$$

opérée à 40 °C dans un mélange eau + +glycol, vis-à-vis de la constante diélectrique du milieu (selon Lander et Swerbley)

tante de vitesse pour la solvolyse du chlorure de terbutyle et la constante diélectrique dans la série eau-alcools (cf. ligne pleine dans la figure 37), mais cette dépendance n'est pas valable pour un grand nombre de solvants d'autres types.

Il convient de souligner que la solvolyse du chlorure de terbutyle illustre d'une manière très édifiante que l'on ne peut établir aucune loi générale régissant la dépendance entre la constante de vitesse d'une réaction intervenant en solution et la constante diélectrique du solvant. Cette réaction constitue un exemple assez rare d'un processus peu compliqué par les interactions spécifiques du réactif et du solvant (formation de liaisons hydrogène, interactions acide-base, etc.). Il va de soi que s'il existe quelques interactions spécifiques d'une nature non électrostatique entre le réactif et le solvant, l'admission qu'il y ait une corrélation entre l'influence du solvant sur la vitesse de la réaction, d'une part, et la constante diélectrique de celui-ci, d'autre part, est dénuée de tout fondement.

Effet de cage

Un des caractères distinctifs des réactions intervenant en solution est ce qu'on appelle *effet de cage*. Cet effet consiste en ce que deux particules de soluté qui sont tout près l'une de l'autre se trouvent en quelque sorte enfermées dans une « cage» constituée de molécules de solvant (d'où l'appellation d'effet de cage), si bien que lesdites particules ne sont guère susceptibles de s'éloigner tout de suite l'une de l'autre à une distance considérable. Tant que les particules se trouvent à l'intérieur de la cage, il existe une probabilité accrue de leur collision et, partant, de leur interaction.

Etant donné que la sortie des particules hors de la cage est dans la même mesure aléatoire que l'entrée des deux particules dans une même cage, le nombre moyen de collisions d'une certaine particule A avec les particules B ne doit présenter aucune variation appréciable comparativement au nombre de collisions intervenant en phase gazeuse. Aussi, dans la plupart des cas, l'effet de cage n'exerce-t-il aucune influence considérable sur le déroulement du processus.

Toutefois, dans les cas où deux particules capables de réagir entre elles prennent naissance dans une même cage, l'effet de cage est de nature à augmenter notablement la probabilité de leur interaction. Les phénomènes de ce genre sont notamment observés lors de la décomposition thermique ou photochimique en radicaux libres d'un certain nombre de molécules.

Les processus intervenant dans la décomposition du peroxyde d'acétyle constituent une preuve convaincante de l'existence de l'effet de cage. La réaction se déroule schématiquement comme suit:

$$CH_3CO-O-O-COCH_3 \rightarrow 2CH_3CO\dot{O} \rightarrow 2\dot{C}H_3+2CO_2$$

en fournissant deux radicaux libres $\dot{C}H_3$ qui peuvent soit recombiner avec formation d'une molécule d'éthane, soit arracher un atome H à une molécule de solvant pour donner CH_4. Si la solution contient de la quinone, les radicaux libres $\dot{C}H_3$ pourront également s'additionner à la molécule de quinone, conduisant à des produits ayant une structure moléculaire complexe. On a établi que l'addition de quinone à une solution dans laquelle il y a désintégration du peroxyde d'acétyle provoque un décroissement du rendement en CH_4 et n'influe point sur le rendement en C_2H_6, d'où l'on déduit que les molécules C_2H_6 prennent naissance avant que les radicaux libres obtiennent la possibilité de réagir sur la quinone, c.-à-d. avant qu'ils sortent de la cage, la formation de C_2H_6 étant, corollairement, le résultat de l'effet de cage.

§ 10. Effet isotopique

Si, dans la molécule d'un corps réagissant, on substitue à un atome quelconque son isotope, on constatera une certaine modification de la réactivité de ce corps, laquelle se traduit par une variation de la constante de vitesse de la réaction, phénomène auquel on a donné le nom d'*effet isotopique*.

On appelle généralement effet isotopique le rapport entre la constante de vitesse de la réaction dans laquelle intervient la particule renfermant l'isotope léger et la constante de vitesse de la réaction dans laquelle intervient la molécule comportant l'isotope lourd.

Les effets isotopiques appréciables ne sont pratiquement observés que dans le cas de remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium ou de tritium. Les vitesses des réactions dans lesquelles sont engagés les réactifs renfermant les isotopes différents peuvent en l'occurrence différer de plusieurs fois entre elles. Pour les autres éléments les effets isotopiques sont peu élevés et, la plupart du temps, ne dépassent pas quelques p. cent. Pour cette raison, nous n'envisagerons dans la suite que l'effet isotopique dû à l'hydrogène.

Si k_H et k_D sont les constantes de vitesse pour les réactions des particules comportant respectivement l'isotope léger et l'isotope lourd, on aura, conformément à la formule fondamentale (III.6) de la méthode du complexe activé

$$k_H = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z_H^{\neq}}{z_A^{(H)} \ldots} e^{-\frac{E_a^{(H)}}{RT}}$$

$$k_D = \frac{kT}{h} \cdot \frac{z_D^{\neq}}{z_A^{(D)} \ldots} e^{-\frac{E_a^{(D)}}{RT}}$$

(ici et dans la suite il s'agit des réactions à $\varkappa = 1$, c.-à-d. des transformations adiabatiques intervenant en solution ou en phase gazeuse sous des pressions pas trop faibles). On en déduit que

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{z_H^{\neq} z_A^{(D)}}{z_D^{\neq} z_A^{(H)}} e^{-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}} \qquad \text{(III.47)}$$

(en cas de réactions bi et trimoléculaires, les sommes statistiques pour les autres constituants de la réaction, identiques au point de vue de leur composition isotopique, se réduisent).

Les sommes statistiques de translation et de rotation pour les particules renfermant H et D peuvent être considérées pratiquement identiques dans la grande majorité des cas, étant donné que la variation relative de la masse d'une molécule et de ses moments d'inertie, résultant du remplacement de l'un des atomes par son isotope, est peu élevée. C'est ainsi que pour les réactions

$$CH_4 + \dot{C}l \rightarrow CH_3 + HCl$$

$$CH_3D + \dot{C}l \rightarrow CH_3 + DCl$$

le rapport entre les sommes statistiques de translation se chiffre par

$$\frac{(z_H^{\neq})_{trans} (z_A^{(D)})_{trans}}{(z_D^{\neq})_{trans} (z_A^{(H)})_{trans}} = \left(\frac{M_H^{\neq}}{M_D^{\neq}}\right)^{3/2} \left(\frac{M_A^{(D)}}{M_A^{(H)}}\right)^{3/2} = \left(\frac{51}{52}\right)^{3/2} \left(\frac{17}{16}\right)^{3/2} = 1{,}065$$

Les réactions mettant en jeu les molécules ou atomes d'hydrogène font la seule exception à cette règle. C'est ainsi que pour les réactions du type

$$RH + \dot{H} \rightarrow \dot{R} + H_2$$
$$RH + \dot{D} \rightarrow \dot{R} + HD$$

on peut écrire en négligeant la différence entre les masses des complexes activés:

$$\frac{(z^{\neq}_{H})_{trans}\,(z^{(D)}_{A})_{trans}}{(z^{\neq}_{D})_{trans}\,(z^{(H)}_{A})_{trans}} = 2^{3/2} = 2{,}8$$

En première approximation, il est permis d'estimer que la totalité des degrés de liberté de vibration de la particule A restent inchangés également dans le complexe activé, sauf un seul qui se transforme en un mouvement de translation suivant la coordonnée de la réaction. Désignons la fréquence correspondant à cette vibration par ν et les fréquences des autres vibrations par $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_i$. Si l'on admet que $\nu^{\neq}_i \approx \nu_i$, c.-à-d. que les fréquences des vibrations varient peu lors de la transformation de la particule initiale en complexe activé, on aura:

$$\frac{z^{\neq}_{vibr}}{(z_A)_{vibr}} \approx \frac{1}{z_{vibr}} = 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Il s'ensuit que le rapport des sommes statistiques de vibration est égal à

$$\frac{(z^{\neq}_{H})_{vibr}\,(z^{(D)}_{A})_{vibr}}{(z^{\neq}_{D})_{vibr}\,(z^{(H)}_{A})_{vibr}} = \frac{1 - e^{-h\nu_H/kT}}{1 - e^{-h\nu_D/kT}}$$

Si $h\nu/kT \gg 1$, le numérateur et le dénominateur figurant dans le deuxième membre sont tous les deux proches de l'unité. La valeur de l'effet isotopique est alors égale à

$$\frac{k_H}{k_D} = e^{-\frac{E^{(H)}_a - E^{(D)}_a}{RT}}$$

(sauf les réactions mettant en jeu des atomes H ou des molécules H_2).

Si, au contraire, la fréquence des vibrations ν est peu élevée ou que la réaction s'effectue à des températures considérables, on aura:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{1 - e^{-h\nu_H/kT}}{1 - e^{-h\nu_D/kT}}\, e^{-\frac{E^{(H)}_a - E^{(D)}_a}{RT}}$$

et pour $h\nu/kT < 1$, lorsqu'on peut admettre que $\exp(-h\nu/kT) \approx \approx 1 - h\nu/kT$,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\nu_H}{\nu_D}\, e^{-\frac{E^{(H)}_a - E^{(D)}_a}{RT}}$$

Si au cours de la réaction il y a rupture de la liaison R—H, c.-à-d. que la réaction se déroule selon le schéma

$$\begin{array}{l} R-H+X \rightarrow R\cdots H\cdots X \rightarrow R+H-X \\ R-D+X \rightarrow R\cdots D\cdots X \rightarrow R+D-X \end{array} \qquad \text{(III.48)}$$

ν_H et ν_D seront respectivement les fréquences des vibrations ayant pour siège les liaisons R—H et R—D. Autant que l'on sache, la fréquence des vibrations est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse réduite des particules en vibration. De ce fait, s'il s'agit d'une réaction du type (III.48),

$$\frac{\nu_H}{\nu_D}=\frac{\nu_{RH}}{\nu_{RD}}=\sqrt{\frac{m^*_{RD}}{m^*_{RH}}}\approx\sqrt{\frac{m_D}{m_H}}=\sqrt{2}$$

En conséquence, aux températures suffisamment élevées ou en cas d'une faible fréquence des vibrations ayant pour siège la liaison R—H, la valeur de l'effet isotopique, pour les réactions du type (III.48), est égale à

$$\frac{k_H}{k_D}=\sqrt{2}\,e^{-\frac{E_a^{(H)}-E_a^{(D)}}{RT}}$$

Selon la définition (III.1), l'énergie d'activation peut être présentée sous la forme de la différence entre l'énergie au point zéro du complexe activé et celle des particules initiales

$$E_a=E_0^{\neq}-E_0$$

ou bien, en traduisant $E_0^{\neq}$ et E_0 par les fréquences des vibrations,

$$E_a=E+\frac{1}{2}h\sum_i(\nu_i^{\neq}-\nu_i)-\frac{1}{2}h\nu$$

où E est la hauteur de la barrière de potentiel de la réaction.

L'équation de la surface potentielle et, par voie de conséquence, la hauteur de la barrière de potentiel ne dépendent pas de la composition isotopique des particules réagissantes. Aussi, en posant toutes les $\nu_i^{\neq}=\nu_i$, peut-on écrire:

$$E_a^{(H)}-E_a^{(D)}=\frac{1}{2}h(\nu_D-\nu_H)$$

Dans le cas des réactions donnant lieu à la rupture de la liaison R—H

$$E_a^{(H)}-E_a^{(D)}=\frac{1}{2}h(\nu_{RD}-\nu_{RH})=\frac{1}{2}h\nu_{RH}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}-1\right)=-0{,}15h\nu_{RH}$$

L'effet isotopique intervenant dans ces réactions est donc égal à

$$\frac{k_H}{k_D}=\frac{1-e^{-h\nu_{RH}/kT}}{1-e^{-h\nu_{RH}/\sqrt{2}\,kT}}\,e^{0{,}15h\nu_{RH}/kT} \qquad \text{(III.49)}$$

D'une façon analogue, pour le tritium on a:

$$\frac{k_H}{k_T} = \frac{1 - e^{-h\nu_{RH}/kT}}{1 - e^{-h\nu_{RH}/\sqrt{3}\,kT}} e^{0,21h\nu_{RH}/kT} \qquad \text{(III.50)}$$

L'effet isotopique peut se traduire non seulement par la différence des aptitudes réactionnelles des molécules dont les compositions isotopiques varient, d'une molécule à l'autre, mais aussi par la différence des réactivités des atomes équivalents H et D renfermés dans une même molécule (c'est ainsi que les aptitudes réactionnelles des atomes H et D dans CH_3D, $C_6H_5CH_2D$ ne sont pas identiques). Dans ce cas on confronte les processus du type

$$\begin{aligned} BHD + X &\rightarrow BD \cdots H \cdots X \rightarrow BD + HX \\ BHD + X &\rightarrow BH \cdots D \cdots X \rightarrow BH + DX \end{aligned} \qquad \text{(III.51)}$$

En confrontant les vitesses des réactions (III.48), on n'a constaté que la différence des états initiaux, alors que les sommes statistiques et les énergies au point zéro des complexes activés pour les deux réactions comparées étaient identiques. Par contre, dans le cas des réactions (III.51) les états initiaux sont identiques, alors que les complexes activés varient d'une liaison, c.-à-d. d'une fréquence des vibrations et d'une énergie au point zéro. On a alors:

$$\frac{(z_H^{\neq})_{vibr}}{(z_D^{\neq})_{vibr}} = \frac{(z_{BD}^{\neq})_{vibr}}{(z_{BH}^{\neq})_{vibr}} = \frac{1 - e^{-h\nu_{BH}/kT}}{1 - e^{-h\nu_{BD}/kT}}$$

$$E_a^{(H)} - E_a^{(D)} = (E_0^{\neq})_H - (E_0^{\neq})_D = \frac{1}{2} h\nu_{BD} - \frac{1}{2} h\nu_{BH} = -0,15h\nu_{BH}$$

On obtient en l'occurrence pour l'effet isotopique des expressions identiques à (III.49) et (III.50), à cette seule différence près qu'à la place de ν_{RH}, c.-à-d. la fréquence de la liaison subissant la rupture, on y voit la fréquence ν_{BH} d'une liaison équivalente à cette dernière et qui reste intacte dans le complexe activé.

Il ressort des formules (III.49) et (III.50) que l'effet isotopique produit par le deutérium et surtout par le tritium peut s'avérer très considérable. Etant donné que la fréquence des vibrations ayant pour siège la liaison R—H est susceptible de s'élever à 10^{-14} s^{-1}, la quantité $0,15h\nu_{RH}$ peut atteindre des valeurs de l'ordre

$$0,15h\nu_{RH} = 0,15 \cdot 6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{14} = 10^{-13} \text{ erg}$$

ce qui donne, en les ramenant à une mole,

$$10^{-13} \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 1,4 \text{ kcal/mole}$$

Pour la température ambiante le facteur $\exp(0,15h\nu_{RH}/kT)$ peut être égal à 10.

Les expressions (III.49) et (III.50) sont approximatives et ne donnent que l'ordre de la valeur de l'effet isotopique. Conformément

à ces expressions, on observe quelquefois des effets isotopiques considérables dans les réactions comportant le transfert d'un atome H. C'est ainsi que pour la réaction

$$CH_2DCOOH + CH_3CO\dot{O} \begin{cases} \longrightarrow \dot{C}H_2COOH + CH_3COOD \\ \longrightarrow \dot{C}HDCOOH + CH_3COOH \end{cases}$$

à 120 °C $k_H/k_D = 8{,}3$.

Pour la réaction

$$CH_3CHDNO_2 + OH^- \begin{cases} \longrightarrow CH_3\bar{C}HNO_2 + HDO \\ \longrightarrow CH_3\bar{C}DNO_2 + H_2O \end{cases}$$

qui représente un des stades d'énolisation du nitroéthane, à 5 °C $k_H/k_D = 5{,}5$.

Selon (III.49) et (III.50), le remplacement de l'hydrogène léger dans un des réactifs par un des isotopes lourds doit ralentir la réaction. Toutefois, il faut avoir en vue que cette règle ne s'étend qu'aux réactions chimiques élémentaires. Dans certaines réactions complexes on peut observer un phénomène inverse. Dans ce cas, l'effet isotopique observé n'est pas un phénomène purement cinétique, aussi la relation (III.49) risque-t-elle de n'être pas valable même qualitativement.

§ 11. Application des relations corrélatives au calcul des constantes de vitesse

Le calcul absolu des constantes de vitesse pour des réactions élémentaires n'a été jusqu'à présent réalisé que dans les cas les plus simples, en premier lieu du fait des difficultés énormes d'ordre mathématique auxquelles se heurte la détermination de la surface potentielle de la réaction et, par là même, celle de la valeur de l'énergie d'activation. Vu ce qui vient d'être dit, on voit s'imposer de plus en plus, lorsqu'il s'agit du calcul des constantes de vitesse, les *relations corrélatives* qui mettent en rapport les valeurs des constantes de vitesse, dans une certaine série de réactions analogues, avec quelques caractéristiques du réactif ou de la réaction, lesquelles se prêtent assez facilement à la mesure, telles que les caractéristiques thermodynamiques. Dans un grand nombre de cas on parvient à établir une dépendance linéaire entre les logarithmes de la constante de vitesse k_i et ceux de la constante d'équilibre correspondante K_i, c.-à-d. obtenir une relation du type

$$\lg k_i = A + \rho \lg K_i \qquad \text{(III.52)}$$

où A, ρ sont des constantes pour la série de réactions considérée. La figure 40 donne à titre illustratif une dépendance de ce genre

pour la constante de vitesse intervenant dans la réaction du fluorure de terbutyle avec des ions variés

$$(CH_3)_3C-F+Me^{n+} \rightarrow (CH_3)_3COH+Me^{n+}F^-$$

vis-à-vis de la constante de stabilité des complexes formés par l'ion fluorure avec les mêmes métaux, c.-à-d. la dépendance envers la constante d'équilibre de la réaction

$$Me^{n+}+F^- \rightleftarrows [Me^{n+}F^-]$$

On constate que (III.52) est valable pour une grande étendue des variations des constantes de vitesse et des constantes d'équilibre

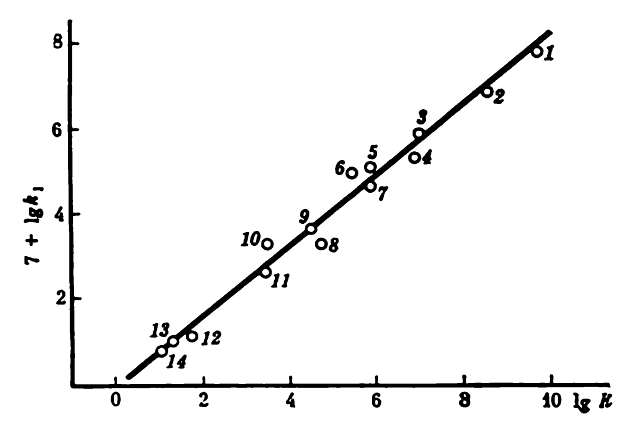


Fig. 40. Dépendance de la constante de vitesse pour l'hydrolyse du fluorure de terbutyle sous l'effet des ions métalliques vis-à-vis de la constante d'équilibre pour la formation des complexes métalliques fluorés (selon Kojevnikov et Roudakov):

1 — Zr^{4+}; *2* — Th^{4+}; *3* — Sc^{3+}; *4* — Al^{3+}; *5* — Fe^{3+}; *6* — Be^{2+}; *7* — Ga^{3+}; *8* — Y^{3+}; *9* — In^{3+}; *10* — H^+; *11* — La^{3+}; *12* — Mg^{2+}; *13* — Zn^{2+}; *14* — Cd^{2+}

On peut récrire la relation (III.52) comme suit:

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \lg \frac{K_i}{K_0} \qquad \text{(III.53)}$$

k_0 étant la constante de vitesse pour un constituant choisi comme constituant standard; K_0, la constante d'équilibre pour la réaction standard. Etant donné que

$$k_i = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_i^{\neq}}{RT}}$$

$$K_i = e^{-\frac{\Delta G_i^0}{RT}}$$

la justesse de (III.53) traduit également la justesse de la relation

$$\Delta G_i^{\neq} - \Delta G_0^{\neq} = \rho\,(\Delta G_i^0 - \Delta G_0^0)$$

Pour cette raison, les relations du type (III.52) et (III.53) ont reçu le nom de *relations linéaires des énergies libres*.

Parmi les rapports corrélatifs du type (III.53) *l'équation* ou *relation de Hammett* est la mieux connue. Cette relation est adoptée pour le calcul des constantes de vitesse des réactions ayant pour siège la chaîne latérale du noyau phénylique, notamment l'hydrolyse des esters dérivant des acides benzoïques substitués:

$$X\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{—}O\text{—}R + OH^- \longrightarrow X\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{—}O^- + ROH$$

en fonction de la nature des substituants X situés en *méta* ou *para* par rapport au centre réactionnel. En tant que caractéristique thermodynamique du substituant on a choisi la constante d'ionisation de l'acide benzoïque substitué correspondant. De ce fait, le terme lg (K/K_0) désigné dans la relation de Hammett par σ est une caractéristique du substituant. L'atome H figure en qualité de substituant standard, et la constante d'ionisation de l'acide benzoïque fait office de K_0. De cette manière, l'équation de Hammett prend l'aspect

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho\sigma_i \qquad \text{(III.54)}$$

Suivant la définition adoptée, les substituants augmentant la densité électronique sur le centre réactionnel et entravant par là même le détachement d'un proton lors de la dissociation du carboxyle diminuent la constante d'ionisation de l'acide benzoïque substitué correspondant et sont caractérisés par une valeur négative de σ. Les substituants diminuant la densité électronique sur le centre réactionnel ont un $\sigma > 0$.

La quantité ρ est constante dans la série de réactions d'un même type et diffère pour les réactions de divers types. Elle caractérise la sensibilité d'une réaction donnée à la variation de densité électronique

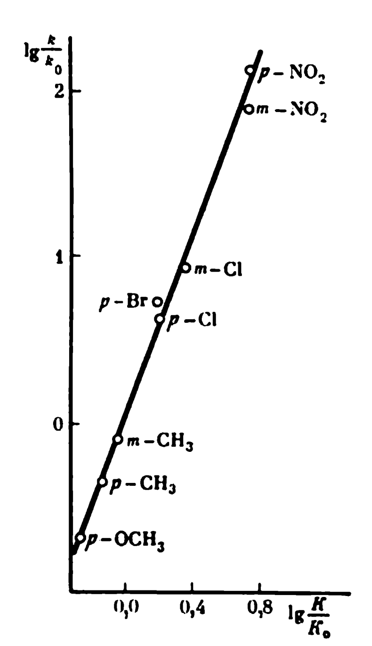


Fig. 41. Dépendance de lg (k/k_0) pour l'hydrolyse alcaline des esters éthyliques des acides benzoïques substitués, effectuée à 25 °C dans l'éthanol à 85 % vis-à-vis de lg (K/K_0) déterminé pour les acides benzoïques à 25 °C dans l'eau (selon Evans, Gordon et Watson)

sur le centre réactionnel. C'est ainsi que pour l'hydrolyse alcaline des éthylbenzoates substitués, opérée dans l'éthanol à 85 %, $\rho = 2{,}6$ d'où l'on déduit que la réaction est considérablement accélérée avec l'accroissement de σ, c.-à-d. avec le décroissement de densité électronique sur le centre réactionnel (fig. 41). Cela se comprend facilement, étant donné que le centre réactionnel de cette réaction est un centre électrophile attaqué par le nucléophile OH^-. Par contre, dans la benzoylation des amines aromatiques où le groupement aminé est un centre nucléophile attaqué par un agent de benzoylation électrophile, l'augmentation de densité électronique doit avoir pour effet un accroissement de constante de vitesse et, corollairement, cette réaction est caractérisée par une valeur de $\rho = -2{,}8$.

Les valeurs de σ pour certains substituants sont présentées dans le *Tableau 18*.

Tableau 18

Valeurs des constantes σ de Hammett pour certains substituants

Groupement	σ-*méta*	σ-*para*
NH_2	—0,14	—0,38
CH_3	—0,07	—0,15
H	0,00	0,00
OCH_3	0,13	—0,12
Cl	+0,37	+0,27
$COCH_3$	+0,34	+0,46
COOR	+0,36	+0,46
$C \equiv N$	+0,62	+0,69
NO_2	+0,70	+0,82

La relation (III.54) permet, lorsqu'on étudie une série de réactions

X_i —C_6H_4—Y + Z ⟶ Produits de la réaction

de se borner à la mesure des constantes de vitesse pour un petit nombre (deux au minimum) de réactifs substitués, nombre indispensable au calcul de ρ, après quoi on peut obtenir par calcul les constantes de vitesse pour tous les autres dérivés, pour lesquels les constantes σ sont connues.

La relation (III.54) devient inapplicable déjà dans le cas des dérivés du benzène substitués en *ortho*, car elle ne tient pas compte de l'influence stérique exercée par les substituants. Une relation plus générale, qui soit valable aussi pour les réactions des composés

aliphatiques chez lesquels les empêchements stériques jouent un rôle plus important, a été proposée par Taft et revêt l'aspect suivant

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \qquad \text{(III.55)}$$

Dans l'équation (III.55) le substituant est caractérisé par deux paramètres: σ^* qui fait entrer en ligne de compte l'influence qu'exerce le substituant sur la densité électronique du centre réactionnel et

Tableau 19

Energies d'activation déterminées par voie expérimentale et calculées à partir des formules (III.57) et (III.58) pour certaines réactions de transfert d'un atome cédé par une molécule à un radical libre

Réaction	Effet thermique Q, (kcal/mole)	Energie d'activation (kcal/mole)	
		expérimentale	calculée à partir de (III.57) et (III.58)
$\dot{H} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2$	+1,7	12,9	11,0
$\dot{H} + C_2H_6 \rightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2$	+6,3	9,6	9,9
$\dot{H} + C_3H_8 \rightarrow H_2 + iso\text{-}\dot{C}_3H_7$	+9	6,2	9,2
$\dot{H} + HCHO \rightarrow H\dot{C}O + H_2$	+25	4,2	5,2
$\dot{H} + CCl_4 \rightarrow HCl + \dot{C}Cl_3$	+35,2	3,5	2,7
$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$	+14	5,8	8,0
$\dot{O}H + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3\dot{C}O$	+28	4,0	4,5
$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$	+4	10,0	10.5
$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + secondo\text{-}\dot{C}_4H_9$	+8,0	9,0	9,5
$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}O$	+22,0	7,5	6,0
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + \dot{C}H_3$	+18,5	10,2	6,8
$Na + CH_3Br \rightarrow NaBr + \dot{C}H_3$	+20	7,0	6,5
$\dot{F} + H_2 \rightarrow HF + \dot{H}$	+32	3,7-7,5	3,7
$\dot{C}l + CH_4 \rightarrow HCl + \dot{C}H_3$	+1	13,4	11,2
$\dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H}$	—1,1	5,9	12,3
$\dot{B}r + H_2 \rightarrow HBr + \dot{H}$	—16,6	19,3	24,0

E_s traduisant l'influence stérique du substituant. Les constantes ρ^* et δ caractérisent respectivement la sensibilité des réactions du type considéré à la variation de la densité électronique et aux empêchements stériques.

Etant donné que les facteurs préexponentiels peuvent être évalués, s'il s'agit des réactions élémentaires, à l'aide de la théorie des vitesses absolues, on attache le plus grand intérêt à la possibilité d'estimation, au moyen des rapports corrélatifs, des valeurs des énergies d'activation. La *relation de Polanyi-Séménov* qui met la hauteur de la barrière d'activation E^* de la réaction en rapport avec son effet thermique Q:

$$E^* = 11,5 - 0,25\,|Q| \qquad \text{(III.56)}$$

satisfait assez bien aux réactions homolytiques de détachement d'un atome à partir d'une molécule par un atome ou radical libre. Il ressort de (III.56) que l'énergie d'activation pour une réaction exothermique est égale à

$$E_{ex} = 11,5 - 0,25\,|Q| \qquad \text{(III.57)}$$

et pour une réaction endothermique

$$E_{end} = 11,5 + 0,75\,|Q| \qquad \text{(III.58)}$$

Le *Tableau 19* présente les valeurs de l'énergie d'activation obtenues par voie expérimentale et calculées à partir de (III.57) et (III.58) pour un certain nombre de réactions du type (III.34). Il découle des données résumées au *Tableau 19* que dans la plupart des cas l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées ne dépasse pas 2 kcal/mole.

CHAPITRE IV

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DES TYPES SIMPLES

§ 1. Equation cinétique de la réaction chimique comportant un seul stade élémentaire

Si une réaction chimique s'effectue en un seul stade élémentaire, son équation cinétique qui met la vitesse de la réaction en rapport avec les concentrations des réactifs peut être déduite directement à partir de son équation chimique. Si l'équation chimique (stœchiométrique) d'une telle réaction a l'aspect suivant:

$$\sum_{i=1}^{l} a_i A_i \rightarrow \sum_{j=1}^{m} b_j B_j \qquad \text{(IV.1)}$$

l'équation cinétique s'écrira comme suit *:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{a_i} \qquad \text{(IV.2)}$$

La somme de tous les a_i, c.-à-d. l'ordre de la réaction s'effectuant en un seul stade élémentaire, n'est pas supérieure à trois.

La réaction (IV.1) peut être réversible. Strictement parlant, toute réaction chimique est réversible. Pourtant, dans un grand nombre de cas l'équilibre est fortement déplacé d'un côté ou de l'autre. Si l'équilibre est fortement déplacé du côté des corps initiaux, il est permis d'estimer que la réaction ne s'effectue pratiquement pas. Par contre, si l'équilibre est fortement déplacé du côté des produits de la réaction, on peut considérer celle-ci irréversible (unidirectionnelle) et négliger la réaction inverse.

Si les vitesses des réactions directe et inverse sont commensurables pour la gamme de conditions étudiée, l'expression pour la vitesse résultante, c.-à-d. celle qui est réellement observée, s'écrira sous la forme de la différence entre les vitesses des réactions directe et inverse:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{a_i} - k' \prod_{j=1}^{m} [B_j]^{b_j} \qquad \text{(IV.3)}$$

* Les réactions gazeuses monomoléculaires intervenant sous de basses pressions ne feront pas l'objet de l'examen qui va suivre, pour peu que ces réactions ne soient pas du premier ordre.

A l'état d'équilibre les vitesses des réactions directe et inverse deviennent égales, $v = 0$, et, partant,

$$\frac{\prod_{j=1}^{m} [\overline{B}_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^{l} [\overline{A}_i]^{a_i}} = \frac{k}{k'}$$

où $[\overline{A}_i]$, $[\overline{B}_j]$ sont les concentrations équilibrées de A_i et B_j. D'autre part, la thermodynamique chimique enseigne que

$$\frac{\prod_{j=1}^{m} [\overline{B}_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^{l} [\overline{A}_i]^{a_i}} = K \qquad \text{(IV.4)}$$

K étant la constante d'équilibre de la réaction chimique. On en déduit que si la réaction s'effectue en un seul stade élémentaire, le rapport entre les constantes de vitesse des réactions directe et inverse est égal à la constante d'équilibre:

$$K = \frac{k}{k'} \qquad \text{(IV.5)}$$

Dans bien des cas, une seule équation stœchiométrique du type (IV.1) est en mesure de décrire une réaction chimique complexe, composée de plusieurs stades élémentaires. Cela est possible, si la réaction met en jeu des particules intermédiaires labiles dont la concentration est, tout au long du processus, négligeable comparativement à celle des réactifs et des produits de la réaction, et à condition que les vitesses des transformations secondaires de ces particules intermédiaires peuvent être négligées en comparaison de la vitesse de la transformation principale. L'équation cinétique traduisant les processus complexes de ce genre se prête parfois, pour la gamme de conditions considérée, à l'expression sous la forme de (IV.2) avec un degré de précision suffisant. Toutefois, les exposants figurant dans (IV.2) risquent de ne pas coïncider, s'il s'agit d'une réaction complexe, avec les coefficients stœchiométriques figurant dans (IV.1) (l'équation stœchiométrique n'est pas conforme à l'équation cinétique de la réaction). Il faut alors écrire l'équation cinétique comme suit:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{n_i} \qquad \text{(IV.6)}$$

où n_i ne sont pas nécessairement égaux à a_i.

Pour les réactions complexes en question la somme des n_i peut être supérieure à trois.

D'une façon analogue, l'équation cinétique d'une réaction réversible complexe, décrite par une seule équation stœchiométrique, peut être dans certains cas représentée par (IV.3). L'équation stœchiométrique doit alors s'accorder avec l'équation cinétique de la réaction. En effet, si l'équation cinétique d'une réaction réversible s'é rit:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{n_i} - k' \prod_{j=1}^{m} [B_j]^{n'_j} \tag{IV.7}$$

on aura pour l'état d'équilibre:

$$\frac{\prod_{j=1}^{m} [\overline{B}_j]^{n'_j}}{\prod_{i=1}^{l} [\overline{A}_i]^{n_i}} = \frac{k}{k'} = \text{const} \tag{IV.8}$$

En même temps, selon les principes de la thermodynamique chimique, la relation (IV.4) doit être valable. Les relations (IV.4) et (IV.8) doivent être compatibles, quel que soit le jeu de valeurs des concentrations équilibrées pour les réactifs et les produits de la réaction, ce qui implique nécessairement les égalités $a_i = n_i$, $b_j = n'_j$ pour n'importe quels i et j. On en déduit que pour une réaction réversible complexe dont l'équation cinétique peut être écrite sous la forme de (IV.7), la relation (IV.5) doit être remplie.

Les réactions dont les équations cinétiques peuvent être écrites sous la forme de (IV.3) ou de (IV.6) sont appelées *réactions des types simples.*

Dans le cas d'une réaction homophasée intervenant dans un système fermé et décrite par l'équation stœchiométrique (IV.1), les concentrations des corps initiaux sont liées à celles des produits de la réaction par les relations

$$-\frac{d[A_i]}{a_i} = \frac{d[B_j]}{b_j} \quad (i = 1, 2, \ldots, l; \; j = 1, 2, \ldots, m)$$

ou, sous la forme intégrale,

$$\frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j}$$

où $[A_i]_0$ et $[B_j]$, sont les concentrations initiales des corps de départ et des produits finals. En règle générale, tous les $[B_j]_0 = 0$. Pour simplifier l'exposition ultérieure, il est pratique d'introduire une variable

$$x = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j} = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} \tag{IV.9}$$

qui traduit le taux d'évolution de la réaction chimique: elle est nulle au moment de déclenchement du processus et croît au fur et à mesure de l'accumulation des produits de la réaction. En partant

des relations (IV.9), on peut exprimer au moyen de x les concentrations instantanées de tous les corps initiaux et produits finals:

$$[A_i] = [A_i]_0 - a_i x$$
$$[B_j] = [B_j]_0 + b_j x \qquad (IV.10)$$

C'est ce qui permet d'écrire les équations (IV.6) et (IV.3) sous les formes suivantes:

$$v = k \prod_{i=1}^{l} ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i} \qquad (IV.11)$$

$$v = k \prod_{i=1}^{l} ([A_i]_0 - a_i x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^{m} ([B_j]_0 + b_j x)^{b_j} \qquad (IV.12)$$

S'il s'agit d'une réaction homophasée décrite par une seule équation stœchiométrique et intervenant dans un système fermé à volume constant, conformément à (II.2), on a:

$$v = \frac{dx}{dt}$$

Dans ce cas l'équation cinétique d'une réaction irréversible du type simple (IV.11) peut s'écrire comme suit:

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^{l} ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i} \qquad (IV.13)$$

D'une façon analogue, l'équation cinétique pour une réaction réversible du type simple (IV.12) peut prendre l'aspect suivant:

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^{l} ([A_i]_0 - a_i x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^{m} ([B_j]_0 + b_j x)^{b_j} \qquad (IV.14)$$

Les relations (IV.13) et (IV.14) sont des équations différentielles ordinaires dont l'intégration, pour les conditions initiales $x = 0$ à $t = 0$, permet de trouver x en tant que fonction de t. Etant donné que dans ces équations différentielles figurent comme paramètres les constantes de vitesse et les concentrations initiales, on aura pour une réaction irréversible:

$$x = f([A_i]_0, k, t) \qquad (IV.15)$$

et pour une réaction réversible,

$$x = f([A_i]_0, [B_j]_0, k, k', t) \qquad (IV.16)$$

La recherche des fonctions (IV.15) et (IV.16) ne présente pas de difficultés, car les équations différentielles (IV.13) et (IV.14) sont des équations à variables séparables et se prêtent aisément à l'intégration.

Etant donné que pour une réaction décrite par une seule équation stœchiométrique x est lié d'une façon univoque aux concentrations de tous les corps initiaux et produits finals par les relations (IV.9), il suffit, pour trouver x, de déterminer la concentration de n'importe quel des constituants du mélange réactionnel. D'une façon analogue, pour calculer la vitesse de la réaction, il suffit de déterminer la réaction rapportée à n'importe quel des constituants du mélange réactionnel.

Pour cette même raison, on établit facilement l'équation de la courbe cinétique pour tout constituant de la réaction en partant des fonctions (IV.15) ou (IV.16) et des relations (IV.10). Le type des fonctions (IV.15) et (IV.16) et, corollairement, le type des équations des courbes cinétiques varient suivant l'ordre des réactions. Les équations des courbes cinétiques pour les réactions irréversibles et réversibles du premier et du deuxième ordre et pour la réaction irréversible du troisième ordre seront déduites et analysées dans le paragraphe suivant.

Dans la cinétique des réactions des types simples on résout principalement les problèmes suivants.

1. *Problème direct.* On connaît l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse (dans le cas d'une réaction réversible, les deux constantes de vitesse). Il faut calculer la concentration d'un corps initial ou d'un produit de la réaction quelconque à un moment déterminé ou trouver le temps requis pour que la concentration de l'un des réactifs ou des produits de la réaction atteigne une valeur déterminée. Le problème se résout facilement, le type des fonctions (IV.15) et (IV.16) étant connu.

2. *Problème inverse.* On a obtenu des données expérimentales relatives à la cinétique d'une réaction inexplorée. Il faut déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse, ou, dans le cas d'une réaction réversible, les constantes de vitesse des stades direct et inverse.

Si l'on a trouvé par voie expérimentale la dépendance de la vitesse v de la réaction envers les concentrations $[A_i]$ des corps initiaux ou, s'il s'agit d'une réaction réversible, la dépendance de la vitesse v vis-à-vis de $[A_i]$ et des concentrations $[B_j]$ des produits finals, le problème inverse est résolu à l'aide des équations (IV.6) et (IV.3) respectivement. Dans le cas d'une réaction irréversible, on prend le logarithme de l'équation cinétique pour aboutir à la relation

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^{l} n_i \lg [A_i], \qquad \text{(IV.17)}$$

qui est linéaire par rapport à lg k et tous les n_i. La mise à profit de cette relation en vue de déterminer un ordre partiel d'une réaction, rapporté à des constituants individuels, et de l'ordre global d'une réaction sera envisagée en détail dans le paragraphe 4 de ce chapitre. Parallèlement à la détermination de n_i on trouve à partir de cette même relation lg k et, par là même, la constante de vitesse k.

S'il s'agit d'une réaction réversible du type simple, la question de l'ordre des stades direct et inverse ne se pose pas, puisque l'ordre rapporté à n'importe quel constituant coïncide avec le coefficient stœchiométrique de ce constituant. Les constantes de vitesse k et k' sont facilement calculées directement à partir de l'équation (IV.3) qui est linéaire par rapport aux grandeurs recherchées.

Si l'on a trouvé par voie expérimentale la dépendance de la concentration d'un constituant quelconque vis-à-vis du temps (courbe cinétique de la réaction), on a donc déterminé la dépendance de x envers t. La différentiation de cette dépendance par rapport au temps fournit la vitesse v de la réaction en tant que fonction de t, après quoi il est assez facile de définir v en tant que fonction de x. En vertu des relations (IV.9), cette dernière dépendance est équivalente à la dépendance de v envers les concentrations des constituants du mélange réactionnel, c.-à-d. que le problème revient à celui qui vient d'être décrit.

Toutefois, pour résoudre le problème inverse, il est permis de profiter directement des fonctions (IV.15) ou (IV.16), sans recourir à la différentiation des dépendances expérimentales, laquelle risque de compromettre notablement la précision du calcul des paramètres. Pour ce faire, il est nécessaire d'établir tout d'abord, par confrontation des données expérimentales avec les équations des courbes cinétiques relatives aux réactions d'ordres différents, laquelle de ces équations décrit le mieux les dépendances expérimentales. En choisissant l'équation convenable, c.-à-d. en établissant par là l'ordre de la réaction, il est facile de calculer les constantes de vitesse.

Les méthodes adoptées pour la confrontation des données expérimentales avec les fonctions (IV.15) s'il s'agit des réactions irréversibles du premier, du deuxième et du troisième ordre et avec les fonctions (IV.16) s'il s'agit des réactions réversibles du premier et du deuxième ordre, ainsi que les modes de calcul des constantes de vitesse pour les réactions énumérées sont décrits dans le paragraphe suivant.

Les procédés couramment utilisés pour déterminer l'ordre de la réaction à partir des courbes cinétiques, sans recourir à un calcul préalable des vitesses, c.-à-d. permettant d'éviter la différentiation des dépendances expérimentales, sont exposés dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

§ 2. Equations des courbes cinétiques pour les réactions des types simples intervenant dans les systèmes fermés

Réactions irréversibles du premier ordre

Pour une réaction irréversible du premier ordre l'équation différentielle (IV.13) prend l'aspect

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - ax) \qquad \text{(IV.18)}$$

Si la réaction intéresse plus d'un corps initial (comme c'est le cas de la réaction de l'acétone avec I_2, citée p. 50), on entend par A le corps dont la concentration détermine la vitesse de la réaction.

La fonction (IV.15) résultant de l'intégration de l'équation (IV.18), pour les conditions initiales $x = 0$ à $t = 0$, prend l'aspect suivant pour une réaction irréversible du premier ordre:

$$x = \frac{[A]_0}{a}(1 - e^{-akt}) \qquad \text{(IV.19)}$$

Si $t = \infty$, la valeur de x sera $[A]_0/a$. Pour cette raison, il est permis de désigner $[A]_0/a$ par x_∞. On a alors:

$$x = x_\infty (1 - e^{-akt}) \qquad \text{(IV.20)}$$

Dans une grande majorité des cas, $a = 1$ et les relations (IV.18) à (IV.20) peuvent s'écrire:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x) \qquad \text{(IV.21)}$$

$$x = [A]_0 (1 - e^{-kt}) = x_\infty (1 - e^{-kt}) \qquad \text{(IV.22)}$$

Ce sont justement ces dernières relations que nous utiliserons de préférence dans la suite.

Dans (IV.22) on peut remplacer x par [A], compte tenu de la relation

$$[A] = [A]_0 - x$$

On peut alors écrire (IV.22) sous la forme de

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \qquad \text{(IV.23)}$$

Si l'on prend le logarithme de (IV.23), on aboutit à la relation

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \qquad \text{(IV.24)}$$

ou

$$\lg [A] = \lg [A]_0 - 0{,}434\, kt \qquad \text{(IV.25)}$$

D'une façon analogue, le calcul du logarithme de (IV.22) conduit à la relation

$$\lg ([A]_0 - x) = \lg [A]_0 - 0{,}434\, kt \qquad \text{(IV.26)}$$

Il s'ensuit que la dépendance de lg $[A]$ ou de lg $([A]_0 - x)$ envers le temps, ou ce qu'on appelle *anamorphose semi-logarithmique* de la courbe cinétique, pour une réaction irréversible du premier ordre doit revêtir l'aspect d'une droite. L'existence d'une dépendance linéaire de lg $[A]$ ou de lg $([A]_0 - x)$ vis-à-vis du temps est le critère principal permettant d'estimer que la réaction examinée est une réaction du premier ordre.

La constante de vitesse de la réaction est facilement déduite de la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite obtenue. Elle peut être également calculée à partir de (IV.25) ou (IV.26) qui se transforment aisément pour prendre l'aspect suivant:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \qquad \text{(IV.27)}$$

En l'occurrence, on trouve k pour chacun des points expérimentaux et on prend la valeur moyenne des résultats obtenus.

Le calcul de la constante de vitesse à partir de (IV.27) est possible, si l'on connaît $[A]_0$. Cette condition n'est pas toujours remplie. Par exemple, si le temps requis pour que dans le réacteur s'établissent les conditions nécessaires au déroulement de la réaction (température, pH du milieu, etc.) est commensurable avec la durée de la réaction, une proportion appréciable du corps initial aura le temps d'entrer en réaction durant ce laps de temps. L'intégration de (IV.18) étant basée sur la supposition que k soit invariable, la relation (IV.27) ne pourra être appliquée que dès le moment d'établissement dans le réacteur de l'ambiance constante. Pour cette raison, la grandeur déduite de la quantité de corps initial introduite dans le réacteur ne pourra s'identifier à la grandeur $[A]_0$ figurant dans (IV.23) à (IV.27).

Dans de tels cas, il faut déterminer k à partir des relations (IV.24) à (IV.26), parallèlement à la détermination de $[A]_0$, soit par la méthode graphique d'après la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite représentant la dépendance de $[A]$ ou de x envers le temps en coordonnées semi-logarithmiques, soit par le calcul effectué suivant la méthode des moindres carrés.

A titre d'exemple d'une réaction irréversible du premier ordre, on peut envisager la décomposition de l'hexaphényléthane en deux radicaux libres de triphénylméthyle:

$$(C_6H_5)_3C - C(C_3H_5)_3 \rightarrow 2(C_6H_5)_3\dot{C}$$

La cinétique de cette réaction était étudiée en présence d'oxyde d'azote qui se combine aux radicaux libres formés. On contrôlait la quantité de NO dépensée, à partir de laquelle on calculait la quantité d'hexaphényléthane non entrée en réaction.

La figure 42 représente la courbe cinétique traduisant la décomposition de l'hexaphényléthane, ainsi que l'anamorphose semi-logarithmique de cette courbe. Comme on le voit dans le dessin, les résultats expérimentaux se rangent parfaitement sur une droite en

coordonnées lg [A] — t ([A] étant la concentration instantanée d'hexaphényléthane). La réaction considérée est donc une réaction irréversible du premier ordre. La tangente de l'angle d'inclinaison de la droite est égale à 0,060, ce qui équivaut à une valeur de 0,138 mn^{-1} pour la constante de vitesse.

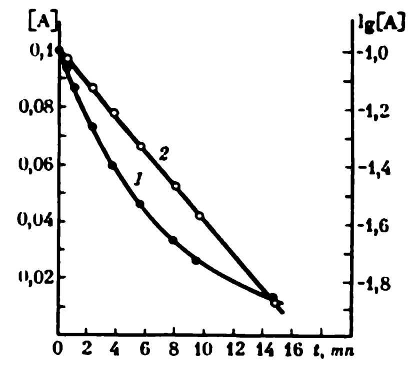


Fig. 42. Courbe cinétique traduisant la décomposition de l'hexaphényléthane à 0 °C dans un mélange constitué de 95 % de toluène + +5 % d'aniline (*1*) et son anamorphose semi-logarithmique (*2*) (selon Ziegler, Orth et Weber)

Dans le *Tableau 20* sont présentées les valeurs des constantes de vitesse, calculées à partir de (IV.27) pour divers couples de valeurs de ([A], t). Les valeurs de k obtenues coïncident dans les limites de la dispersion des points expérimentaux.

Il ressort de (IV.27) que la formule dont on se sert pour calculer k ne comprend pas les quantités [A], $[A]_0$, x telles quelles, mais les rapports des quantités [A] ou x à $[A]_0$. Pour cette raison, s'il s'agit de la détermination de la constante de vitesse, on peut utiliser non seulement les concentrations mais aussi toutes caractéristiques qui leur sont proportionnelles, telles que la pression, la densité optique, la rotation du plan de la lumière polarisée.

Bien plus, il suffit de connaître le principe régissant la variation de la caractéristique en question au cours de la réaction pour le

Tableau 20

Décomposition de l'hexaphényléthane à 0 °C dans un mélange de 95 % de toluène et 5 % d'aniline

t (mn)	Concentration [A] d'hexaphényléthane (mole/l)	$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]}$
0	0,1000	—
0,50	0,0934	0,138
1,05	0,0867	0,136
2,20	0,0733	0,141
3,65	0,0600	0,140
5,5	0,0465	0,139
7,85	0,0334	0,140
9,45	0,0265	0,140
14,75	0,0134	0,136
		Moyenne : 0,139 mn^{-1}

système dans son ensemble, pour faire disparaître la nécessité de mesurer, tout au long de la réaction, les variations de cette même caractéristique pour les constituants individuels de la réaction.

Désignons par G une certaine caractéristique (pression, densité optique pour une longueur d'onde déterminée, etc.) proportionnelle à la concentration du corps, et par G_A et G_{B_j} les quantités molaires adéquates (c.-à-d. la pression partielle correspondant à la concentration 1 M, la densité optique de la solution pour la concentration 1 M, etc.) spécifiques de A et B_j. On a alors:

$$G = G_A [A] + \sum_{j=1}^{l} G_{B_j} [B_j] = G_A [A]_0 - G_A x + \sum_{j=1}^{l} b_j G_{B_j} x =$$

$$= G_A [A]_0 - \left(G_A - \sum_{j=1}^{l} b_j G_{B_j}\right) x$$

Si

$$G_A - \sum_{j=1}^{l} b_j G_{B_j} \neq 0$$

la caractéristique G variera au cours de la réaction à partir de la valeur

$$G_0 = G_A [A]_0$$

jusqu'à la valeur

$$G_\infty = \sum_{j=1}^{l} b_j G_{B_j} [A]_0$$

Il est donc permis de récrire l'expression pour G sous la forme:

$$G = G_0 - \left(\frac{G_0}{[A]_0} - \frac{G_\infty}{[A]_0}\right) x = G_0 - (G_0 - G_\infty) \frac{x}{[A]_0}$$

Cela fait, il est facile de démontrer au moyen de transformations algébriques peu complexes que

$$\frac{[A]_0 - x}{[A]_0} = \frac{G - G_\infty}{G_0 - G_\infty}$$

C'est ce qui permet de mettre les relations (IV.26) et (IV.27) sous la forme

$$\lg |G - G_\infty| = \lg |G_0 - G_\infty| - 0{,}434\, kt \qquad \text{(IV.28)}$$

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{G_0 - G_\infty}{G - G_\infty} \qquad \text{(IV.29)}$$

A l'aide de la relation (IV.28) la constante de vitesse k peut être calculée en partant de la dépendance de la caractéristique G envers le temps au cours de la réaction et envers la quantité G_∞, d'après l'inclinaison de la droite représentant la dépendance de lg $|G - G_\infty|$ vis-à-vis de t. Pour pouvoir effectuer le calcul suivant la formule (IV.29), il est également indispensable de connaître la valeur de G_0.

A titre d'exemple on peut citer la réaction entre la *d*-carvone et l'hydroxylamine:

```
       CH3                               CH3
       |                                 |
       C     O                           C    NOH
     //  \  //                         //  \  //
   HC     C      + NH2OH  →          HC     C       + H2O
    |     |                           |     |
   H2C    CH2                        H2C    CH2
      \ * /                             \ * /
       CH                                CH
       |                                 |
  H2C = C — CH3                     H2C = C — CH3
```

Si la réaction est opérée en présence d'un fort excès d'hydroxylamine, la concentration de cette dernière est pratiquement constante et la réaction se déroule par le mécanisme caractéristique des réactions du premier ordre. La *d*-carvone et l'oxime, produit de sa

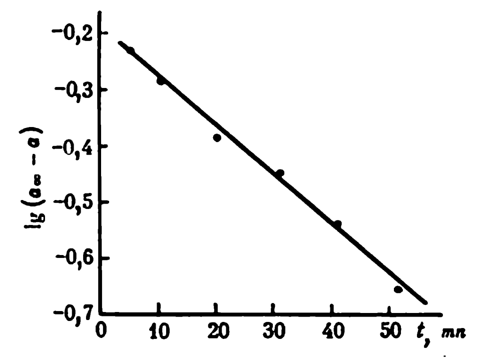


Fig. 43. Déviation de l'angle de rotation que subit le plan de la lumière polarisée dans une solution de *d*-carvone au cours de la conversion de celle-ci en oxime (selon Stempel et Scheffel)

transformation, renferment un atome de carbone asymétrique (dans les formules des composés il est repéré par un astérisque), elles sont donc optiquement actives, leurs pouvoirs rotatoires spécifiques étant différents. Pour cette raison, on peut surveiller le déroulement de la réaction en mesurant l'angle α traduisant la déviation que subit le plan de la lumière polarisée sous l'effet de la solution dans laquelle se produit la réaction. Etant donné que la rotation due à chacun des constituants optiquement actifs est proportionnelle à la concentration du constituant, on peut appliquer la formule (IV.28) qui, pour le cas considéré, prend l'aspect

$$\lg(\alpha_\infty - \alpha) = \lg(\alpha_\infty - \alpha_0) - 0{,}434\, kt$$

La figure 43 représente la dépendance que manifeste $\lg(\alpha_\infty - \alpha)$ par rapport à t pour cette réaction opérée à 30 °C. Les points expérimentaux coïncident parfaitement avec la droite. D'après l'incli-

naison de cette droite on peut trouver la valeur de k qui s'avère égale à 0,0198 mn^{-1}.

Les dépendances analogues aux équations (IV.18) à (IV.23) peuvent également être valables pour les réactions d'ordres plus élevés dans les cas particuliers suivants.

1. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration d'une substance quelconque et, en plus, est fonction de la concentration C du catalyseur. Dans ce cas

$$-\frac{d[A]}{dt} = f([C])[A]$$

Comme le catalyseur n'est pas dépensé dans la réaction, on conçoit que sa concentration [C] et, par voie de conséquence, f ([C]) demeurent, tout au long de l'expérience, des constantes. Nous rencontrerons des cas pareils lors de l'étude de la catalyse acide.

2. Les concentrations de tous les constituants de la réaction sont maintenues constantes, sauf un seul qui est dépensé conformément au principe régissant les réactions du premier ordre.

A titre d'exemple on peut envisager la cinétique de l'hydrolyse d'un ester méthylique de tripeptide qu'est l'alanylglycylglycine, opérée dans une solution tampon de borate ayant un pH = 9,24:

$$NH_2CH(CH_3)CONHCH_2CONHCH_2COOCH_3 + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2CH(CH_3)CONHCH_2CONHCH_2COO^- + CH_3OH$$

Le pH demeurant constant tout au long de la réaction, la concentration en ions $[OH^-]$ reste elle aussi constante, et la réaction se déroule par le mécanisme propre aux réactions du premier ordre:

$$-\frac{d[E]}{dt} = k[E][OH^-] = k'[E]$$

où $k' = k[OH^-]$ est la constante de vitesse apparente pour la réaction du premier ordre; [E], la concentration de l'ester.

La figure 44 donne, primo, la courbe cinétique traduisant la consommation de l'ester et, secundo, la dépendance de lg [E] vis-à-vis du temps. Cette dernière se présente sous la forme d'une droite, à partir de l'inclinaison de laquelle on peut déterminer

$$k' = 0{,}00163 \text{ mn}^{-1} = 2{,}72 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Le pH étant connu, on peut, après avoir déterminé $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,24}} = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

trouver la valeur de la constante de vitesse pour la réaction du deuxième ordre:

$$k = \frac{k'}{[OH^-]} = \frac{2{,}72 \cdot 10^{-5}}{1{,}74 \cdot 10^{-5}} = 1{,}56 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. La réaction obéit à la loi régissant les réactions du premier ordre, cet ordre étant déterminé par rapport à un constituant quelconque (ordre partiel), alors que les autres constituants sont engagés en réaction avec un tel excès que l'on puisse négliger les variations

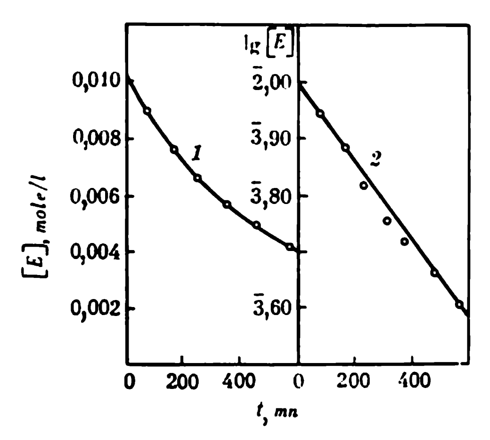


Fig. 44. Courbe cinétique pour l'hydrolyse basique de l'ester méthylique d'alanylglycylglycine à 20 °C et $pH = 9{,}24$ (*1*) et son anamorphose semi-logarithmique (*2*) (selon Knorre, Koukouchkina et Mamaev)

de leurs concentrations intervenant au cours de la transformation chimique. Par exemple, si dans la réaction

$$A_1 + A_2 \rightarrow \sum b_j B_j$$

A_1 est mis en présence d'un fort excès de A_2, on aura:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k\,[A_1]\,[A_2] = k'\,[A_1]$$

où $k' = k\,[A_2]$ est grosso modo considéré comme une constante.

La réaction examinée plus haut entre la *d*-carvone et l'hydroxylamine engagée en grand excès peut servir d'exemple (voir fig. 43).

Dans tous les cas énumérés on obtient une dépendance linéaire de lg $[A_1]$ par rapport au temps, de sorte que l'on peut déterminer d'après l'inclinaison de la droite la constante de vitesse apparente k'. Afin d'établir si cette quantité est une constante vraie, il est nécessaire de vérifier de quelle manière la constante de vitesse du premier ordre obtenue est influencée par les variations que subissent les concentrations initiales des autres constituants et celles de particules étrangères quelconques présentes dans le système. En d'autres termes, il faut vérifier si la loi du premier ordre est valable non seulement en ce qui concerne le temps mais aussi en ce qui concerne les concentrations initiales des corps intervenant dans la réaction ou présents dans le système.

Il ressort de (IV.22) que le temps pendant lequel la réaction s'effectue à un degré ξ, c.-à-d. que le rapport $x/[A]_0$ devient égal à ξ, aura pour formule

$$t_\xi = -\frac{1}{k}\ln(1-\xi) = -\frac{2,303}{k}\lg(1-\xi)$$

Il s'ensuit que la valeur de t_ξ pour la réaction du premier ordre ne dépend pas de la concentration initiale du corps de départ et qu'elle est définie d'une façon univoque par la valeur de la constante de vitesse de la réaction. Ainsi, le temps pendant lequel le corps de départ se voit dépenser à moitié (période de demi-transformation) est égal à

$$t_{1/2} = \frac{2,303\lg 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

A titre d'exemple on peut citer la décomposition de la méthylamine en phase gazeuse. La réaction se déroule suivant l'équation brute:

$$CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$$

Au cours de la réaction, la pression croît à partir de p_0 jusqu'à $p_\infty = 3p_0$. (Cette relation n'est pas tout à fait rigoureuse à cause de l'intervention de processus secondaires.) La figure 45 représente les courbes cinétiques traduisant la variation de la pression totale régnant dans le système, pour des pressions initiales différentes de la méthylamine. La période de demi-transformation (les points correspondants sur les courbes sont marqués par les cercles clairs) ne dépend pas de la pression initiale; elle dure 4,6 mn à compter du début de la réaction. La constante de vitesse de la réaction est donc égale à

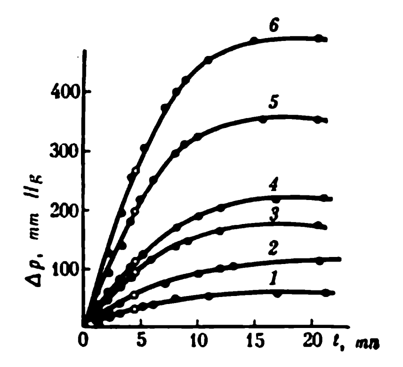


Fig. 45. Courbes cinétiques traduisant l'accroissement de la pression Δp dans la décomposition de CH_3NH_2 sous des pressions initiales différentes (en mm Hg) (selon Emelius et Jolly):

1 — 33; *2* — 56; *3* — 91; *4* — 114; *5* — 196; *6* — 268. Les cercles clairs marquent la durée correspondant à un taux de transformation égal à 50 %

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = 0,154 \text{ mn}^{-1}$$

Il découle de ce qui vient d'être exposé qu'en qualité de caractéristique quantitative de la vitesse d'une réaction du premier ordre on peut utiliser, au lieu de la constante de vitesse, la période de demi-transformation ou, s'il s'agit d'une décomposition, la période de demi-décomposition. On recourt à cette caractéristique lorsqu'il s'agit de la désintégration radioactive qui s'effectue selon la loi cinétique régissant les réactions du premier ordre.

En dehors de la période de demi-décomposition de la particule (dans la chimie des substances radioactives les termes les plus usités sont la période de demi-vie ou période tout court), on fait fréquemment usage de la notion « durée de vie moyenne » ou « vie moyenne » de la particule. En substituant dans (IV.23) le nombre n de particules contenues dans 1 cm³ à la concentration [A], nous obtenons:

$$n = n_0 e^{-kt}$$

La différentiation de cette expression fournit la quantité dn qui traduit le décroissement du nombre de particules A contenues dans 1 cm³ pendant un laps de temps égal à dt, c.-à-d. le nombre de particules présentes dans 1 cm³ et subissant la transformation pendant un laps de temps compris entre t et $t + dt$:

$$-dn = kn_0 e^{-kt}\, dt$$

Cette formule donne la distribution des particules entre durées de vie. La durée de vie moyenne d'une particule ($\bar{t}$) est égale à

$$\bar{t} = \frac{\int\limits_0^\infty tkn_0 e^{-kt}\, dt}{n_0} = \frac{1}{k}$$

Il s'ensuit que la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire est une grandeur inverse par rapport à la durée de vie moyenne des particules initiales.

Réactions réversibles du premier ordre

Dans les réactions réversibles du premier ordre les deux stades, direct et inverse, sont des réactions du premier ordre. L'équation (IV.14) pour les réactions réversibles revêt en l'occurrence l'aspect suivant:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x) - k'([B_0] + x)$$

ou

$$\frac{dx}{dt} = k[A]_0 - k'[B]_0 - (k + k')x$$

où A est le corps de départ; B, le produit de la réaction.

L'intégration de cette équation pour les conditions initiales $x = 0$ à $t = 0$ conduit à la relation

$$x = \frac{k[A]_0 - k'[B]_0}{k + k'}\left(1 - e^{-(k+k')t}\right)$$

ou, compte tenu que le rapport des constantes k/k' est la constante d'équilibre,

$$x = \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K}\left(1 - e^{-(k+k')t}\right) \qquad \text{(IV.30)}$$

La valeur équilibrée de $\bar{x}$ (pour $t \to \infty$) est égale à

$$\bar{x} = \frac{K\,[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0}{1+K}$$

Par conséquent, la variation de x avec le temps peut être décrite par l'équation

$$x = \bar{x}\,(1 - e^{-(k+k')t}) \qquad \text{(IV.31)}$$

qui est analogue à (IV.20) pour les réactions irréversibles du premier ordre.

L'expression pour la concentration du corps initial est déduite à partir de (IV.30):

$$[\mathrm{A}] = \frac{[\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0}{1+K} + \frac{K\,[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0}{1+K}\, e^{-(k+k')t} \qquad \text{(IV.32)}$$

La valeur équilibrée de [A] (pour $t \to \infty$) est égale à

$$[\bar{\mathrm{A}}] = \frac{[\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0}{1+K}$$

d'où la possibilité d'écrire (IV.32) comme suit:

$$[\mathrm{A}] = [\bar{\mathrm{A}}] + ([\mathrm{A}]_0 - [\bar{\mathrm{A}}])\, e^{-(k+k')t} \qquad \text{(IV.33)}$$

La relation analogue pour le produit de la réaction prend l'aspect

$$[\mathrm{B}] = \frac{K}{1+K}\,([\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0) - \frac{K\,[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0}{1+K}\, e^{-(k+k')t} \qquad \text{(IV.34)}$$

D'où on tire:

$$[\mathrm{B}] = [\bar{\mathrm{B}}] - ([\bar{\mathrm{B}}] - [\mathrm{B}]_0)\, e^{-(k+k')t} \qquad \text{(IV.35)}$$

où $[\bar{\mathrm{B}}]$ est la valeur équilibrée de [B]

$$[\bar{\mathrm{B}}] = \frac{K}{1+K}\,([\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0)$$

Les équations (IV.30), (IV.32), (IV.34) permettent en principe de trouver les paramètres k et k' à partir de la dépendance de [A], [B] ou x envers le temps. Toutefois, ces équations ne se prêtent pas très bien à la mise en œuvre, car elles sont transcendantes par rapport aux paramètres recherchés. Il est plus commode de déterminer k et k' en deux étapes.

Après avoir déterminé par voie expérimentale la valeur équilibrée de $[\bar{\mathrm{A}}]$, $[\bar{\mathrm{B}}]$ ou x, on calcule la constante d'équilibre suivant la formule

$$K = \frac{[\bar{\mathrm{B}}]}{[\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 - [\bar{\mathrm{B}}]} = \frac{[\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 - [\bar{\mathrm{A}}]}{[\bar{\mathrm{A}}]} = \frac{[\mathrm{B}]_0 + \bar{x}}{[\mathrm{A}]_0 - \bar{x}}$$

Dès que l'on connaît les concentrations équilibrées, on peut trouver à partir des données expérimentales d'après les formules (IV.31)

ou (IV.33) la somme des constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse:

$$k+k'=\frac{2,303}{t}\lg\frac{[A]_0-[\bar{A}]}{[A]-[\bar{A}]}$$

ou

$$k+k'=\frac{2,303}{t}\lg\frac{\bar{x}}{\bar{x}-x} \qquad (IV.36)$$

Les relations (IV.31) et (IV.33) peuvent être également écrites sous la forme:

$$\lg([A]-[\bar{A}])=\lg([A]_0-[\bar{A}])-0,434(k+k')t$$
$$\lg(\bar{x}-x)=\lg\bar{x}-0,434(k+k')t$$

Il en ressort que pour la réaction réversible du premier ordre la dépendance linéaire de lg ([A] — [Ā]) et de lg ($\bar{x}$ — x) vis-à-vis du temps doit être valable. D'après l'inclinaison de la droite on peut calculer la somme des constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse.

En disposant des valeurs de $k + k'$ et K, il est facile de trouver k et k' séparément:

$$k=\frac{K}{1+K}(k+k')$$
$$k'=\frac{k+k'}{1+K} \qquad (IV.37)$$

A titre d'exemple on peut citer la conversion de l'acide γ-hydroxybutyrique en lactone:

$$CH_2OH-CH_2-CH_2-COOH \rightleftarrows \underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-C}_{O}=O+H_2O$$

Etant donné que la réaction est opérée dans une solution aqueuse, la concentration d'eau est constante et le processus inverse est, lui aussi, une réaction du premier ordre.

Dans le *Tableau 21* sont résumées les données relatives à la cinétique de la conversion de l'acide γ-hydroxybutyrique en lactone à 25 °C, la concentration initiale de l'acide γ-hydroxybutyrique étant de 0,1823 mole/l.

A partir de la concentration équilibrée de la lactone $\bar{x}$ = 0,1328 nous trouvons la constante d'équilibre:

$$K=\frac{0,1328}{0,0495}=2,68$$

Dans la dernière colonne du *Tableau 21* figurent les valeurs de $k + k'$ calculées à partir de la formule (IV.36). La valeur moyenne de $k + k'$ = 0,00939 mn^{-1}. On en déduit, suivant les formules (IV.37):

$$k=0,00685\ mn^{-1} \quad et \quad k'=0,00254\ mn^{-1}$$

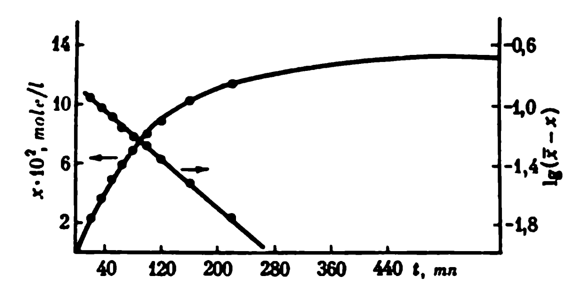


Fig. 46. Courbe cinétique pour la formation de la lactone de l'acide γ-hydroxybutyrique à 25 °C (réaction réversible du premier ordre) et son anamorphose en coordonnées lg $(\bar{x} - x)$, t (selon Henry)

La figure 46 représente la courbe cinétique caractérisant la formation de la lactone, d'une part, et la dépendance de lg $(\bar{x} - x)$ vis-à-vis du temps, d'autre part. Cette dernière revêt l'aspect d'une droite, à partir de l'inclinaison de laquelle on peut calculer la somme des constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse:

$$k + k' = 0{,}0094 \text{ mn}^{-1}$$

Cette valeur coïncide parfaitement avec la valeur moyenne fournie par le calcul (*Tableau 21*).

La somme des constantes de vitesse peut être également déterminée dans le cas où l'on mesure au cours de la réaction, au lieu de la

Tableau 21

Cinétique de la formation de la lactone de l'acide γ-hydroxybutyrique

Durée (mn)	Concentration x de la lactone (mole/l)	$k + k' = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{\bar{x}}{\bar{x}-x}$
0	—	—
21	0,0241	0,00953
36	0,0373	0,00915
50	0,0499	0,00940
65	0,0610	0,00943
80	0,0708	0,00950
100	0,0811	0,00945
120	0,0900	0,00942
160	0,1035	0,00942
220	0,1155	0,00942
47 h	0,1328	—
60 h	0,1326	—
		Moyenne: 0,00939 mn^{-1}

concentration d'un constituant quelconque, la variation d'une caractéristique G proportionnelle aux concentrations A et B. Posons

$$G = G_A[A] + G_B[B] \qquad (IV.38)$$

où G_A, G_B sont les valeurs molaires de G pour A et B.

Désignons par G_0 la valeur initiale de la caractéristique G et par $\overline{G}$, la valeur de celle-ci répondant aux concentrations équilibrées de A et B :

$$G_0 = G_A\,[A]_0 + G_B\,[B]_0 \qquad (IV.39)$$

$$\overline{G} = G_A\,[\overline{A}] + G_B\,[\overline{B}] \qquad (IV.40)$$

La substitution de (IV.33) et (IV.35) dans (IV.38) donne :

$$G = G_A\,[\overline{A}] + G_A\,([A]_0 - [\overline{A}])\,e^{-(k+k')t} + G_B\,[\overline{B}] +$$
$$+ G_B([B]_0 - [\overline{B}])\,e^{-(k+k')t} = G_A\,[\overline{A}] + G_B\,[\overline{B}] +$$
$$+ (G_A\,[A]_0 + G_B\,[B]_0)\,e^{-(k+k')t} - (G_A\,[\overline{A}] + G_B\,[\overline{B}])\,e^{-(k+k')t}$$

Compte tenu de (IV.39) et (IV.40), l'expression pour G s'écrira :

$$G = \overline{G} + (G_0 - \overline{G})\,e^{-(k+k')t}$$

D'où l'on déduit

$$\lg|G - \overline{G}| = \lg|G_0 - \overline{G}| - 0{,}434\,(k + k')\,t$$

Il s'ensuit que la dépendance de lg $|G - \overline{G}|$ envers t doit être linéaire s'il s'agit d'une réaction réversible du premier ordre. D'après l'inclinaison de la droite représentant cette dépendance on peut déterminer $k + k'$, si l'on connaît la variation de G intervenant au cours de la réaction et de $\overline{G}$, c.-à-d. la valeur de G à la fin de la réaction.

Réactions irréversibles du deuxième ordre

La vitesse des réactions irréversibles du deuxième ordre est proportionnelle au produit des concentrations des deux corps initiaux A_1 et A_2 ou au carré de la concentration d'un seul corps initial A. L'équation (IV.13) s'écrit alors :

$$\frac{dx}{dt} = k\,([A_1]_0 - a_1x)\,([A_2]_0 - a_2x) \qquad (IV.41)$$

ou

$$\frac{dx}{dt} = k\,([A]_0 - ax)^2 \qquad (IV.42)$$

Dans la règle, si deux corps initiaux interviennent dans la réaction du deuxième ordre, $a_1 = a_2 = 1$ et l'équation (IV.41) prend l'aspect

$$\frac{dx}{dt} = k\,([A_1]_0 - x)\,([A_2]_0 - x) \qquad (IV.43)$$

L'équation (IV.43) peut être mise sous la forme de (IV.42) dans le cas où les concentrations initiales de A_1 et A_2 sont égales entre elles: $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A]_0$. Pour $a = 1$ on a alors:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2$$

L'intégration de l'équation (IV.43) pour les conditions initiales $x = 0$ à $t = 0$ fournit

$$k([A_2]_0 - [A_1]_0)\, t = \ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} \tag{IV.44}$$

ou bien, sous une forme résolue par rapport à x,

$$x = \frac{[A_1]_0 [A_2]_0 (e^{k([A_2]_0 - [A_1]_0)t} - 1)}{[A_2]_0\, e^{k([A_2]_0 - [A_1]_0)t} - [A_1]_0} \tag{IV.45}$$

Le remplacement de x dans (IV.44) et (IV.45) par $[A_1]_0 - [A_1]$ conduit, à l'issue de transformations peu complexes, aux relations

$$k([A_2]_0 - [A_1]_c)\, t = \ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1])}{[A_2]_0 [A_1]}$$

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - [A_1]_0)}{[A_2]_0\, e^{k([A_2]_0 - [A_1]_0)t} - [A_1]_0} \tag{IV.46}$$

Les relations (IV.44) et (IV.46) peuvent être mises en œuvre pour la recherche de la constante de vitesse de la réaction à partir des données expérimentales.

La relation (IV.44) peut s'écrire ainsi:

$$\lg \frac{[A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1]}{[A_1]} = \lg \frac{[A_2]_0 - x}{[A_1]_0 - x} =$$

$$= \lg \frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} + 0{,}434k([A_2]_0 - [A_1]_0)\, t$$

Il s'ensuit que pour la réaction du deuxième ordre doit être valable une dépendance linéaire de $\lg \{([A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1])/[A_1]\}$ ou de $\lg \{([A_2]_0 - x)/([A_1]_0 - x)\}$ envers le temps. D'après l'angle d'inclinaison de la droite on peut calculer la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire.

L'intégration de (IV.42) fournit

$$k[A]_0\, t = \frac{x}{[A]_0 - ax} \tag{IV.47}$$

ou

$$x = \frac{k[A]_0^2\, t}{1 + ak[A]_0\, t} \tag{IV.48}$$

Le remplacement de x dans (IV.47), (IV.48) par $([A]_0 - [A])/a$ conduit aux expressions

$$ak[A]_0 t = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \qquad \text{(IV.49)}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + ak[A]_0 t} \qquad \text{(IV.50)}$$

Il découle de (IV.49) et (IV.50) que

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt \qquad \text{(IV.51)}$$

c.-à-d. que $1/[A]$ dépend du temps d'une façon linéaire. On a d'une manière analogue:

$$\frac{1}{x} = \frac{a}{[A]_0} + \frac{1}{k[A]_0^2} \cdot \frac{1}{t} \qquad \text{(IV.52)}$$

c.-à-d. que $1/x$ dépend de $1/t$ d'une façon linéaire.

D'après l'inclinaison des droites obtenues lors de la représentation graphique des données expérimentales en coordonnées $1/[A]$, t ou $1/x$, $1/t$ on peut calculer la constante de vitesse de la réaction.

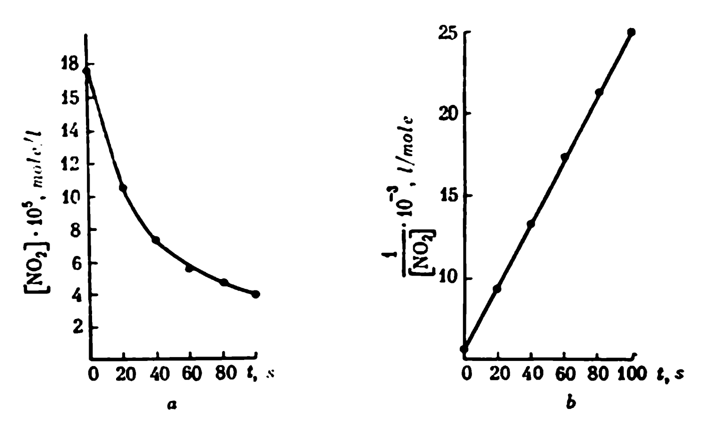


Fig. 47. Courbe cinétique de la décomposition de NO_2 (*a*) et son anamorphose (*b*) en coordonnées $1/[NO_2]$, t (selon Rosser et Wise)

Comme il a été déjà indiqué plus haut, deux cas peuvent être envisagés où la relation (IV.42) et, partant, toutes les relations (IV.47) à (IV.52) qui en découlent sont valables:

1) lorsque deux corps A_1 et A_2 ayant 1 pour coefficients stœchiométriques interviennent dans la réaction et que leurs concentrations initiales sont égales, on aura dans toutes les relations énumérées $a = 1$;

2) un seul corps intervient dans la réaction et la vitesse de celle-ci est proportionnelle au carré de la concentration dudit corps. Le

plus souvent, le coefficient stœchiométrique a est dans ce cas égal à 2.

Quelques exemples donnés ci-après illustrent ce qui vient d'être dit :

1. Ioduration de l'acide β-phénylpropiolique

$$C_6H_5-C\equiv C-COOH+I_2 \rightarrow C_6H_5-CI=CI-COOH$$

acide β-phénylpropiolique — acide α, β-diiodocinnamique

Il est commode de surveiller la réaction en contrôlant la vitesse de la consommation d'iode. La concentration d'iode est déterminée par titrage de la solution au thiosulfate. Le *Tableau 22* résume les données relatives à la cinétique de la réaction opérée à 24,8 °C.

2. Décomposition de NO_2

$$2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$$

qui est pratiquement irréversible sous des pressions suffisamment faibles et aux températures suffisamment élevées.

La figure 47, *a* représente la courbe cinétique traduisant la décomposition de NO_2, alors que la figure 47, *b* donne la dépendance de $1/[NO_2]$ envers le temps. Cette dernière revêt l'aspect d'une droite conformément à la formule (IV.51). D'après l'inclinaison de la droite et la valeur de la concentration initiale de NO_2 il est facile de trouver la constante de vitesse pour la réaction du deuxième ordre qui est en l'occurrence égale à 191 l/mole·s.

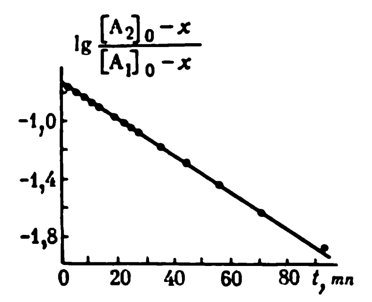


Fig. 48. Dépendance de $\lg\{([A_2]_0 - x)/([A_1]_0 - x)\}$ vis-à-vis du temps dans l'hydrolyse basique de l'acide α-bromopropionique, opérée en solution aqueuse à 64 °C. A_1 — NaOH, A_2— acide α-bromopropionique (selon Cowdry, Hughes et Ingold)

3. Hydrolyse alcaline de l'acide α-bromopropionique :

$$CH_3CHBrCOO^- + OH^- \rightarrow CH_3CH(OH)COO^- + Br^-$$

La réaction est opérée en solution aqueuse à 64 °C. La concentration initiale de NaOH $[A_1]_0 = 1{,}07$ mole/l, celle de $C_3H_4BrO_2Na$ $[A_2]_0 = 0{,}2$ mole/l.

Le *Tableau 23* donne la variation de la concentration en Br^- qui se forme au cours de la réaction, ainsi que les valeurs de k calculées à partir de la formule (IV.44) pour divers moments. Comme il ressort de la dernière colonne du *Tableau 23*, la valeur de la constante reste invariable tout au long de la réaction.

La figure 48 représente la dépendance de $\lg \frac{[A_2]_0-x}{[A_1]_0-x}$ vis-à-vis de t pour l'hydrolyse alcaline de l'acide α-bromopropionique. Les points expérimentaux se rangent parfaitement sur la droite. La

Tableau 22

Cinétique de la réaction de I_2 sur l'acide β-phénylpropiolique

t (mn)	Concentration en iode et en acide β-phénylpropiolique (mole/l)	$k = \frac{1}{[A_1]_0\, t} \cdot \frac{[A_1]_0 - [A_1]}{[A_1]}$
0	0,0251	0,0577
114	0,0213	0,0577
273	0,0177	0,0610
405	0,0155	0,0608
662	0,0124	0,0615
1388	0,0079	0,0625
1780	0,0066	0,0627
2790	0,0046	0,0636
	Valeur moyenne : 0,0614 l/mole·mn	

Tableau 23

Cinétique de l'hydrolyse alcaline de l'acide α-bromopropionique

t (mn)	Concentration en Br^-, x (mole/l)	$k \cdot 10^2$, l/mole·mn, d'après (IV.44)
1,65	0,012	3,52
2,27	0,018	3,49
3,27	0,020	3,55
4,50	0,030	3,52
6,17	0,040	3,42
8,25	0,050	3,45
10,4	0,062	3,43
12,95	0,073	3,44
15,7	0,083	3,40
19,5	0,098	3,42
31,9	0,133	3,40
43,6	0,154	3,37
55,2	0,168	3,40
69,3	0,180	3,46
92,4	0,191	3,40
	Valeur moyenne : $3,44 \cdot 10^{-2}$	

tangente de l'angle d'inclinaison de la droite est égale à 0,013, ce qui équivaut, pour la constante de vitesse, à une valeur de

$$k = \frac{2{,}303 \operatorname{tg} \varphi}{[A_2]_0 - [A_1]_0} = 3{,}43 \cdot 10^{-2}\ M^{-1} \cdot mn^{-1}$$

La valeur obtenue de k coïncide parfaitement avec la valeur moyenne figurant dans le *Tableau 23* et fournie par le calcul direct à partir de la formule (IV.44).

Réactions réversibles du deuxième ordre

Les réactions réversibles du deuxième ordre sont des réactions dans lesquelles un des stades, direct ou inverse, est une réaction du deuxième ordre, et la seconde réaction peut être une réaction soit du premier, soit du deuxième ordre. La vitesse des réactions du deuxième ordre peut être proportionnelle au produit des concentrations des deux corps ou au carré de la concentration d'un seul corps.

Du point de vue cinétique, tous les cas possibles des réactions réversibles sont analogues l'un à l'autre. Pour cette raison, nous n'envisagerons en détail qu'un cas unique, celui où les vitesses des deux stades soient proportionnelles au produit des concentrations des deux corps:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows B_1 + B_2$$

L'équation (IV.14) devient alors

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x) - k'([B_1]_0 + x)([B_2]_0 + x) \qquad \text{(IV.53)}$$

La constante d'équilibre est en l'occurrence égale à

$$K = \frac{([B_1]_0 + \bar{x})([B_2]_0 + \bar{x})}{([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x})} \qquad \text{(IV.54)}$$

où $\bar{x}$ est la valeur équilibrée de x.

Dans ce cas, la valeur de $\bar{x}$ peut être trouvée par résolution d'une équation carrée:

$$F(\bar{x}) = K([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x}) - ([B_1]_0 + \bar{x})([B_2]_0 + \bar{x}) = 0$$

ou

$$(K-1)\bar{x}^2 - \{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [B_1]_0 + [B_2]_0\}\bar{x} + $$
$$+ (K[A_1]_0[A_2]_0 - [B_1]_0[B_2]_0) = 0 \qquad \text{(IV.55)}$$

Il faut souligner la particularité suivante. Supposons que $[A_1]_0 \leqslant \leqslant [A_2]_0$ et $[B_1]_0 \leqslant [B_2]_0$. L'accroissement de $[B_1]$ et $[B_2]$ ne peut être supérieur à $[A_1]_0$. Or, le décroissement de $[B_1]$ et $[B_2]$ ne peut être supérieur à $[B_1]_0$ (le décroissement de $[B_1]$ a lieu, si les concentrations $[B_1]$ et $[B_2]$ au moment initial sont supérieures aux concentra-

tions équilibrées et que dans le système soit déclenchée une conversion de B_1 et B_2 en A_1 et A_2).

De ce fait, on ne saurait attribuer un sens physique qu'aux seules valeurs de $\bar{x}$ qui soient comprises entre $[A_1]_0$ et $-[B_1]_0$. La valeur du trinôme $F(x)$ figurant dans le premier membre de l'équation (IV.55), valeur répondant aux extrémités de cet intervalle, c.-à-d. aux points $\bar{x} = [A_1]_0$ et $\bar{x} = -[B_1]_0$, sera alors égale à

$$F([A_1]_0) = -[A_1]_0^2 - [A_1]_0[B_1]_0 - [A_1]_0[B_2]_0 - [B_1]_0[B_2]_0 < 0$$
$$F(-[B_1]_0) = K([B_1]_0^2 + [A_1]_0[B_1]_0 + [A_2]_0[B_1]_0 + [A_1]_0[A_2]_0) > 0$$

De cette manière, dans un intervalle de valeurs compris entre $[A_1]_0$ et $-[B_1]_0$ le trinôme change de signe et, de ce fait, l'équation (IV.55) possède dans cette gamme de $\bar{x}$ une racine positive. C'est cette racine qui correspond à la valeur équilibrée de x, car la seconde racine n'a pas de sens physique.

Si l'on désigne par x' la seconde racine du trinôme qui se présente en abréviation sous la forme de $F(x)$, on pourra écrire:

$$F(x) = (K-1)(\bar{x}-x)(\bar{x}'-x)$$

$\bar{x}$ et $\bar{x}'$ sont d'ailleurs reliés entre eux par la relation

$$\bar{x} + \bar{x}' = \frac{1}{K-1}\{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [B_1]_0 + [B_2]_0\} \qquad \text{(IV.56)}$$

(la somme des racines de l'équation carrée est égale au rapport du coefficient de $\bar{x}$ au coefficient de $\bar{x}^2$ pris avec le signe moins). Utilisant les désignations adoptées pour les racines du trinôme $F(x)$, on peut récrire l'équation (IV.53) sous la forme suivante:

$$\frac{dx}{dt} = k'(K-1)(x-\bar{x})(x-\bar{x}') = (k-k')(\bar{x}-x)(\bar{x}'-x)$$

La résolution de cette équation s'écrit comme suit:

$$\ln\left(\left|\frac{\bar{x}}{\bar{x}'}\right|\left|\frac{\bar{x}'-x}{\bar{x}-x}\right|\right) = (\bar{x}'-\bar{x})(k-k')t \qquad \text{(IV.57)}$$

ou bien, sous une forme résolue par rapport à x:

$$x = \bar{x}\bar{x}' \frac{e^{(\bar{x}'-\bar{x})(k-k')t} - 1}{\bar{x}'e^{(\bar{x}'-\bar{x})(k-k')t} - \bar{x}}$$

La valeur de $\bar{x}$ est déterminée à partir des données expérimentales, si l'on connaît la composition du mélange initial et du mélange au moment d'équilibre. Dès que l'on connaît $\bar{x}$, on peut déterminer K d'après (IV.54), et $\bar{x}'$ d'après (IV.56). Cela fait, on peut trouver $(k-k')$ à partir de (IV.57). Enfin, en partant de K et $(k-k')$, il est facile de déterminer séparément les valeurs de k et k'.

Dans les autres cas des réactions réversibles du deuxième ordre on obtient des relations qui, sous de multiples rapports, sont analogues à celles qui viennent d'être envisagées. Dans tous les cas l'équation différentielle peut s'écrire:

$$\frac{dx}{dt}=a(\bar{x}-x)(\bar{x}'-x)$$

et sa résolution sera:

$$\ln\left(\left|\frac{\bar{x}}{\bar{x}'}\right|\left|\frac{\bar{x}'-x}{\bar{x}-x}\right|\right)=(\bar{x}'-\bar{x})\,at \qquad \text{(IV.58)}$$

où $\bar{x}$ est la valeur équilibrée de x. Seules les expressions pour $\bar{x}'$ et a se voient modifier.

Le *Tableau 24* présente les résultats des calculs correspondants (ils peuvent être facilement effectués d'une façon analogue à ce qui est précédemment exposé) pour tous les types possibles des réactions réversibles du deuxième ordre.

Il découle de la relation (IV.58) que dans le cas d'une réaction réversible du deuxième ordre, une dépendance linéaire de $\lg|(\bar{x}'-x)/(\bar{x}-x)|$ vis-à-vis du temps doit avoir lieu. D'après l'inclinaison de la droite représentant graphiquement cette dépendance on peut déterminer la valeur de $a(\bar{x}'-\bar{x})$ et, étant donné que les valeurs de $\bar{x}'$ et $\bar{x}$ sont connues, on peut également calculer les constantes de vitesse pour les réactions directe et inverse.

A titre d'exemple on peut citer la réaction

$$C_3H_6+HCl \rightleftarrows iso\text{-}C_3H_7Cl$$

Cette réaction se déroule en présence d'acide phosphorique servant de catalyseur et qui est déposé sous forme d'une pellicule sur des tubes de verre garnissant le réacteur. Pour une proportion constante de catalyseur, les réactions directe et inverse sont respectivement des réactions du deuxième et du premier ordre et, en conséquence, elles se classent dans le type 5 (voir *Tableau 24*).

La figure 49 donne la courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'*iso*-C_3H_7Cl, produit résultant d'une réaction opérée à 160 °C et sous des pressions partielles initiales de C_3H_6 et de HCl égales à 200 mm Hg et une pression initiale d'*iso*-C_3H_7Cl égale à zéro.

La concentration équilibrée de l'*iso*-C_3H_7Cl et, partant, $\bar{x}$ sont égales à 116 mm Hg (à une température constante la concentration d'un gaz et la pression partielle sont proportionnelles l'une à l'autre, aussi cette dernière peut-elle être utilisée comme unité permettant d'évaluer la concentration). On en déduit, en conformité de (IV.54) et de l'expression pour $(\bar{x}+\bar{x}')$ présentée dans le *Tableau 24* (type 5):

$$K=\frac{116}{(200-116)(200-116)}=0{,}0164 \text{ mm Hg}^{-1}$$

$$\bar{x}'=\frac{1}{0{,}0164}(0{,}0164\cdot200+0{,}0164\cdot200+1)-116=345 \text{ mm Hg}$$

Dans les coordonnées $\lg \frac{(\bar{x}'-x)}{(\bar{x}-x)}$, t les données expérimentales sont situées sur une droite. D'après l'inclinaison de cette droite on peut calculer le produit $k(\bar{x}' - \bar{x}) = 0{,}027$ pour trouver ensuite $k = 1{,}2 \times 10^{-4}$ mm Hg^{-1} mn^{-1}. La valeur de k' est donc égale à $7{,}4 \cdot 10^{-3}$ mn^{-1}.

L'équation (IV.57) n'est pas valable, si $k = k'$. Or, c'est justement le cas de celles des réactions d'échange isotopique où l'on peut

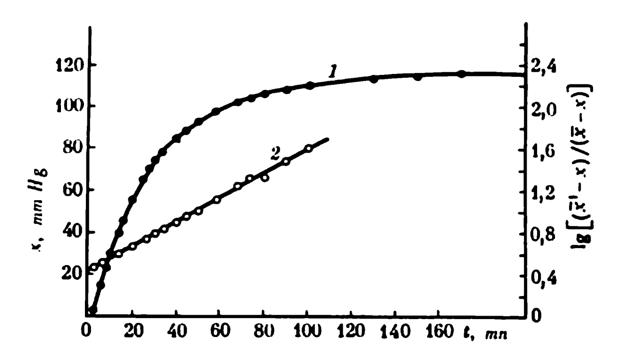


Fig. 49. Courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'*iso*-C_3H_7Cl (*1*) et dépendance de $\lg \{(\bar{x}' - x)/(\bar{x} - x)\}$ vis-à-vis de t (*2*) pour la réaction

$$C_3H_6 + HCl \rightarrow iso\text{-}C_3H_7Cl$$

effectuée en présence d'acide phosphorique à 160 °C (selon Entélis)

négliger l'effet isotopique. Dans l'équation (IV.53) on voit alors disparaître le terme contenant x^2, de sorte qu'elle s'écrit:

$$\frac{dx}{dt} = -k([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0)\,x + k([A_1]_0[A_2]_0 - [B_1]_0[B_2]_0)$$

Du point de vue formel, cette équation est analogue à celle déduite pour la réaction réversible du premier ordre, et la variation de x au cours de la réaction est décrite par l'équation

$$x = \frac{[A_1]_0[A_2]_0 - [B_1]_0[B_2]_0}{[A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0}\left(1 - e^{-k([A_1]_0+[A_2]_0+[B_1]_0+[B_2]_0)t}\right) \quad \text{(IV.59)}$$

ou

$$x = \bar{x}\left(1 - e^{-k([A_1]_0+[A_2]_0+[B_1]_0+[B_2]_0)t}\right)$$

où $\bar{x}$ est la valeur limite (équilibrée) de x. Cette équation peut s'écrire sous la forme logarithmique:

$$\lg(\bar{x} - x) = \lg \bar{x} - 0{,}434k([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0)\,t$$

Il s'ensuit que pour les réactions réversibles du deuxième ordre, si $k = k'$, $\lg(\bar{x} - x)$ se révèle être une fonction linéaire par rapport à t, aussi bien que dans le cas des réactions irréversibles et réversibles du premier ordre.

Tableau 24

Formules pour la détermination des constantes d'équilibre K et des paramètres $\bar{x}$ et a figurant dans l'équation (IV.58) pour les réactions réversibles du deuxième ordre de types divers

	Vitesse de la réaction	K	$\bar{x}+\bar{x}'$	a
1	$k\,[A_1]\,[A_2]-k'\,[B_1]\,[B_2]$	$\frac{([B_1]_0+\bar{x})\,([B_2]_0+\bar{x})}{([A_1]_0-\bar{x})\,([A_2]_0-\bar{x})}$	$\frac{K([A_1]+[A_2]_0)+[B_1]_0+[B_2]_0}{K-1}$	$k-k'$
2	$k\,[A_1]\,[A_2]-k'\,[B]^2$	$\frac{([B]_0+2\bar{x})^2}{([A_1]_0-\bar{x})\,([A_2]_0-\bar{x})}$	$\frac{K\,([A_1]_0+[A_2]_0)+4\,[B]_0}{K-4}$	$k-4k'$
3	$k\,[A]^2-k'\,[B_1]\,[B_2]$	$\frac{([B_1]_0+\bar{x})\,([B_2]_0+\bar{x})}{([A]_0-2\bar{x})^2}$	$\frac{4K\,[A]_0+[B_1]_0+[B_2]_0}{4K-1}$	$4k-k'$
4	$k\,[A]^2-k'\,[B]^2$	$\frac{([B]_0+2\bar{x})^2}{([A]_0-2\bar{x})^2}$	$\frac{[A]_0+[B]_0}{K-1}$	$4\,(k-k')$
5	$k\,[A_1]\,[A_2]-k'\,[B]$	$\frac{[B]_0+\bar{x}}{([A_1]_0-\bar{x})\,([A_2]_0-\bar{x})}$	$\frac{K\,([A_1]_0+[A_2]_0)+1}{K}$	k
6	$k\,[A]^2-k'\,[B]$	$\frac{[B]_0+\bar{x}}{([A]_0-2\bar{x})^2}$	$\frac{4K\,[A]_0+1}{4K}$	$4k$
7	$k\,[A]-k'\,[B_1]\,[B_2]$	$\frac{([B_1]+\bar{x})\,([B_2]_0+\bar{x})}{[A]_0-\bar{x}}$	$K+[B_1]_0+[B_2]_0$	k'
8	$k\,[A[-k'\,[B]^2$	$\frac{([B]_0+2\bar{x})^2}{[A]_0-\bar{x}}$	$K+4\,[B]_0$	$4k'$

12—0974

Toutefois, à la différence des réactions du premier ordre, l'inclinaison de la droite est en l'occurrence fonction non seulement de la constante de vitesse mais aussi des concentrations initiales des corps réagissants.

A titre d'exemple on peut citer la réaction d'échange des isotopes de brome entre le bromure de propyle et $Na^{82}Br$, opérée à 75 °C dans une solution aqua-alcoolique:

$$C_3H_7Br + Na^{82}Br \rightleftarrows NaBr + C_3H_7{}^{82}Br$$

Cette réaction était effectuée en présence d'un excès considérable de C_3H_7Br et NaBr comparativement à $Na^{82}Br$. Le mélange de

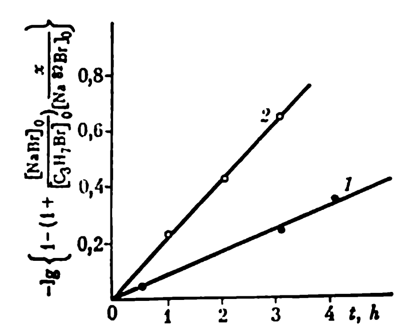


Fig. 50. Dépendance de $-\lg\left\{1-\left(1+\frac{[NaBr]_0}{[C_3H_7Br]_0}\right)\frac{x}{[Na^{82}Br]_0}\right\}$ vis-à-vis du temps pour la réaction d'échange isotopique

$$C_3H_7Br + Na^{82}Br \rightleftarrows C_3H_7{}^{82}Br + NaBr$$

opérée dans une solution aqua-alcoolique à 75 °C, les concentrations initiales étant (en mole/l) (selon Chapovalov):

1 — $[C_3H_7Br]_0 = 0{,}1$ et $[NaBr]_0 = 0{,}01$; *2* — $[C_3H_7Br]_0 = 0{,}1$ et $[NaBr]_0 = 0{,}1$

départ ne contenait pas de $C_3H_7{}^{82}Br$. L'équation (IV.59) se prête en l'occurrence aux transformations suivantes:

$$x = \frac{[C_3H_7Br]_0\,[Na^{82}Br]_0}{[C_3H_7Br]_0\,[NaBr]_0 + [Na^{82}Br]_0}\left(1 - e^{-k([Na^{82}Br]_0+[NaBr]_0+[C_3H_7Br]_0)t}\right) \approx$$

$$\approx \frac{[C_3H_7Br]_0\,[Na^{82}Br]_0}{[C_3H_7Br]_0 + [NaBr]_0}\left(1 - e^{-k([NaBr]_0+[C_3H_7Br]_0)t}\right)$$

x étant $[C_3H_7{}^{82}Br]$.

Il découle de cette relation que

$$-\lg\left[1-\left(1+\frac{[NaBr]_0}{[C_3H_7Br]_0}\right)\frac{x}{[Na^{82}Br]_0}\right] = 0{,}434k\,([NaBr]_0 + [C_3H_7Br]_0)\,t$$

Les résultats expérimentaux en coordonnées $-\lg\left[1-\left(1+\frac{[NaBr]_0}{[C_3H_7Br]_0}\right)\frac{x}{[Na^{82}Br]_0}\right]$, t (fig. 50) se rangent sur les droites passant par l'origine des coordonnées. Pourtant, à l'opposé des réactions du premier ordre, l'inclinaison de ces droites dépend des concentrations initiales de NaBr et C_3H_7Br.

Réaction du troisième ordre

Si la réaction met en jeu trois corps, l'équation cinétique pour la réaction du troisième ordre prend l'aspect:

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)([A_3]_0 - x) \qquad \text{(IV.60)}$$

Cette équation se prête à l'intégration par la méthode de séparation des variables

$$\frac{dx}{([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)([A_3]_0 - x)} = k\,dt$$

Le développement en fractions simples du premier membre de cette relation fournit l'équation

$$-dx\left(\frac{[A_3]_0 - [A_2]_0}{[A_1]_0 - x} + \frac{[A_1]_0 - [A_3]_0}{[A_2]_0 - x} + \frac{[A_2]_0 - [A_1]_0}{[A_3]_0 - x}\right) =$$
$$= k([A_3]_0 - [A_2]_0)([A_1]_0 - [A_3]_0)([A_2]_0 - [A_1]_0)\,dt$$

ce qui donne, à la suite de l'intégration et de la substitution des conditions initiales $x = 0$ pour $t = 0$,

$$\ln\left(\frac{[A_1]_0 - x}{[A_1]_0}\right)^{[A_3]_0 - [A_2]_0}\left(\frac{[A_2]_0 - x}{[A_2]_0}\right)^{[A_1]_0 - [A_3]_0}\left(\frac{[A_3]_0 - x}{[A_3]_0}\right)^{[A_2]_0 - [A_1]_0} =$$
$$= k([A_3]_0 - [A_2]_0)([A_1]_0 - [A_3]_0)([A_2]_0 - [A_1]_0)\,t \qquad \text{(IV.61)}$$

Si la réaction met en jeu deux corps et qu'elle soit du deuxième ordre par rapport à l'un d'eux, l'équation différentielle sera:

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - 2x)^2$$

La séparation des variables et le développement du premier membre de l'équation en fractions simples permettent de déduire l'expression:

$$\left(\frac{1}{[A_1]_0 - x} - \frac{2}{[A_2]_0 - 2x} + \frac{2(2[A_1]_0 - [A_2]_0)}{([A_2]_0 - 2x)^2}\right)dx = k(2[A_1]_0 - [A_2]_0)^2\,dt$$

ce qui donne, à la suite de l'intégration et de la substitution des conditions initiales $x = 0$ pour $t = 0$,

$$\ln\frac{[A_1]_0([A_2]_0 - 2x)}{[A_2]_0([A_1]_0 - x)} + \frac{2(2[A_1]_0 - [A_2]_0 x)}{[A_2]_0([A_2]_0 - 2x)} = k(2[A_1]_0 - [A_2]_0)^2\,t \qquad \text{(IV.62)}$$

Les réactions trimoléculaires mettant en jeu les molécules NO peuvent servir d'exemple de ces réactions:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Une expression analogue à (IV.62) est obtenue à partir de l'équation (IV.60), s'il y a coïncidence de deux concentrations quelconques

parmi les concentrations initiales. Posons par exemple $[A_2]_0 = [A_3]_0$. On aura alors:

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)^2$$

et la résolution sera:

$$\ln \frac{[A_1]_0([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0([A_1]_0 - x)} + \frac{([A_1]_0 - [A_2]_0)\,x}{[A_2]_0([A_2]_0 - x)} = k([A_1]_0 - [A_2]_0)^2 t \quad \text{(IV.63)}$$

Enfin, s'il y a égalité des concentrations initiales de tous les trois corps, l'équation (IV.60) peut prendre la forme d'une équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^3$$

dont l'intégration fournit:

$$\frac{1}{([A]_0 - x)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$$

ou bien une forme résolue par rapport à x

$$x = [A]_0 \frac{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2 t} - 1}{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2 t}}$$

Les relations (IV.61) et (IV.62) ne peuvent, quant à elles, être présentées sous une forme résolue par rapport à x.

A titre d'exemple d'une réaction du troisième ordre on peut citer la réaction entre le chlorure de triphénylméthyle et l'alcool méthylique. La réaction a pour équation stœchiométrique

$$(C_6H_5)_3CCl + CH_3OH \rightarrow (C_6H_5)_3COCH_3 + HCl$$

Cette réaction se déroule conformément à la loi cinétique du troisième ordre, car dans l'acte élémentaire intervient une molécule de plus, une seconde molécule de CH_3OH qui fait office de catalyseur. Dans le cas considéré on constate la non-conformité des équations cinétique et stœchiométrique de la réaction, de sorte qu'on se trouve dans l'obligation de recourir à l'équation cinétique générale pour les réactions des types simples (IV.13):

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^{l} ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i}$$

Si l'on désigne par A_1 le chlorure de triphénylméthyle et par A_2 l'alcool méthylique, on aura $a_1 = a_2 = 1$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ et l'équation sera:

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)^2$$

Le *Tableau 25* donne les valeurs de x qui représentent les concentrations du produit de la réaction à divers moments, ainsi que les

Tableau 25

Cinétique de la réaction entre le chlorure de triphénylméthyle (A_1) et l'alcool méthylique (A_2), opérée dans le benzène à 25 °C ($[A_1]_0 = 0,106$ mole/l et $[A_2]_0 = 0,054$ mole/l)

t (mn)	Concentration en produit de la réaction $x \cdot 10^2$ (mole/l)	$k \cdot 10^2$ (l^2/mole^2·mn) d'après (IV.63)
168	0,91	0,220
174	1,10	0,266
418	1,81	0,234
426	1,89	0,232
444	2,07	0,277
1150	3,18	0,276
1440	3,34	0,251
1510	3,45	0,269
1660	3,54	0,264
2890	4,18	0,293
2900	4,14	0,283
3120	4,16	0,269
	Valeur moyenne :	0,261

valeurs de la constante de vitesse du troisième ordre k, calculées à partir de (IV.63).

La constance satisfaisante de la valeur de k tout au long du processus met en évidence que le processus est effectivement une réaction du troisième ordre.

§ 3. Lois cinétiques régissant les réactions des simples types intervenant dans un réacteur parfaitement agité

Les équations cinétiques du processus chimique sont identiques, qu'il s'agisse des réactions intervenant dans les systèmes fermés ou ouverts. Toutefois, dans un système ouvert la dérivée de la concentration par rapport au temps ne sera pas la vitesse de la réaction.

En outre, la condition du bilan massique pour une réaction effectuée dans un réacteur parfaitement agité ne peut être déduite directement des relations stœchiométriques, aussi les relations (IV.9) ne peuvent non plus être utilisées pour les systèmes ouverts.

Etant donné que la réalisation d'une réaction dans un réacteur parfaitement agité ayant un volume constant et une vitesse constante u d'évacuation du mélange réactionnel et d'admission des réactifs constitue une méthode convenable pour déterminer la vitesse de la

réaction v et par là même la dépendance de v envers la concentration des réactifs, nous allons examiner dans ce qui suit certaines relations fondamentales décrivant le déroulement des réactions des types simples dans les systèmes ouverts.

Condition du bilan massique pour les réactions des types simples intervenant dans un réacteur parfaitement agité

La variation de concentration d'un réactif quelconque présent dans le réacteur est décrite par l'équation différentielle

$$\frac{d[A_i]}{dt} = v_{A_i} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V} - \frac{u}{V}[A_i] \qquad (IV.64)$$

où Δn_{A_i} est le nombre de moles du réactif arrivant par unité de temps au réacteur ayant un volume V.

D'une façon analogue, on a pour le produit de la réaction:

$$\frac{d[B_j]}{dt} = v_{B_j} + \frac{\Delta n_{B_j}}{V} - \frac{u}{V}[B_j] \qquad (IV.65)$$

Etant donné que pour la réaction décrite par une seule équation stœchiométrique

$$-\frac{1}{a_i} v_{A_i} = \frac{1}{b_j} v_{B_j} = v$$

où a_i, b_j sont les coefficients stœchiométriques, on pourra écrire pour n'importe quelle paire de constituants A_i, $A_{i'}$ ou A_i, B_j l'équation suivante:

$$\frac{d\left(\frac{[A_i]}{a_i} - \frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}\right)}{dt} = \left(\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i V} - \frac{\Delta n_{A_{i'}}}{a_{i'} V}\right) - \frac{u}{V}\left(\frac{[A_i]}{a_i} - \frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}\right)$$

ou

$$\frac{d\left(\frac{[A_i]}{a_i} + \frac{[B_j]}{b_j}\right)}{dt} = \left(\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i V} + \frac{\Delta n_{B_j}}{b_j V}\right) - \frac{u}{V}\left(\frac{[A_i]}{a_i} + \frac{[B_j]}{b_j}\right)$$

L'intégration de ces équations pour les conditions initiales $t = 0$, $[A_i] = [A_i]_0$, $[B_j] = [B_j]_0$ ($[A_i]_0$ et $[B_j]_0$ sont les concentrations initiales des constituants dans le réacteur) conduit aux relations qui lient entre elles les concentrations instantanées des

constituants du mélange réactionnel:

$$\frac{[A_i]}{a_i}-\frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}=\frac{\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i}-\frac{\Delta n_{A_{i'}}}{a_{i'}}}{u}+$$
$$+\left(\frac{[A_i]_0}{a_i}-\frac{[A_{i'}]_0}{a_{i'}}-\frac{\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i}-\frac{\Delta n_{A_{i'}}}{a_{i'}}}{u}\right)e^{-\frac{u}{V}t} \quad \text{(IV.66)}$$

$$\frac{[A_i]}{a_i}+\frac{[B_j]}{b_j}=\frac{\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i}+\frac{\Delta n_{B_j}}{b_j}}{u}+$$
$$+\left(\frac{[A_i]_0}{a_i}+\frac{[B_j]_0}{b_j}-\frac{\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i}+\frac{\Delta n_{B_j}}{b_j}}{u}\right)e^{-\frac{u}{V}t} \quad \text{(IV.67)}$$

Les relations (IV.66) et (IV.67) permettent, si l'on connaît la concentration de l'un des constituants du mélange réactionnel, les quantités Δn_{A_i} et Δn_{B_j} caractérisant respectivement la vitesse d'admission des constituants du mélange réactionnel au réacteur et celle d'évacuation du mélange réactionnel hors du réacteur, de calculer les concentrations des autres constituants présents dans le réacteur.

Dans un cas particulier, si la totalité des constituants arrivent au réacteur en provenance d'un réservoir unique dans lequel leurs concentrations sont égales à $[A_i]_0$, $[B_j]_0$ (c.-à-d. que le réacteur contenait, au moment initial, un mélange réactionnel issu du même réservoir),

$$\Delta n_{A_i}=u\,[A_i]_0$$
$$\Delta n_{B_j}=u\,[B_j]_0$$

et dans ce cas le facteur figurant devant $\exp(-ut/V)$ devient nul, alors que (IV.66) et (IV.67) se transforment dans les relations

$$\frac{[A_i]}{a_i}-\frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}=\frac{[A_i]_0}{a_i}-\frac{[A_{i'}]_0}{a_{i'}}$$
$$\frac{[A_i]}{a_i}+\frac{[B_j]}{b_j}=\frac{[A_i]_0}{a_i}+\frac{[B_j]_0}{b_j}$$

identiques à (IV.9).

Lois cinétiques régissant les réactions du premier ordre intervenant dans un système ouvert

Les équations décrivant la dépendance, envers le temps, de la concentration des constituants présents dans le réacteur s'avèrent notablement plus complexes pour le réacteur parfaitement agité que pour le système fermé. C'est pourquoi nous n'envisagerons que l'exemple le plus simple qu'est la réaction irréversible du premier ordre

$$A \rightarrow B$$

Pour cette réaction

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A] \qquad (IV.68)$$

L'intégration de cette équation fournit:

$$[A] = \frac{\Delta n_A}{V\left(k+\frac{u}{V}\right)} + \left\{[A]_0 - \frac{\Delta n_A}{V\left(k+\frac{u}{V}\right)}\right\} e^{-\left(\frac{u}{V}+k\right)t} \qquad (IV.69)$$

Si la solution arrivant au réacteur ne contient pas de B, la relation (IV.67) sera:

$$[A] + [B] = \frac{\Delta n_A}{u} + \left([A]_0 - \frac{\Delta n_A}{u}\right) e^{-\frac{u}{V}t}$$

et, partant,

$$[B] = \Delta n_A \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{kV+u}\right) + \left([A]_0 - \frac{\Delta n_A}{u}\right) e^{-\frac{u}{V}t} -$$

$$- \left\{[A]_0 - \frac{\Delta n_A}{V\left(k+\frac{u}{V}\right)}\right\} e^{-\left(\frac{u}{V}+k\right)t} \qquad (IV.70)$$

Il ressort de (IV.69) et (IV.70) qu'au bout d'un laps de temps $t \gg V/u$ les concentrations [A] et [B] atteignent leurs valeurs constantes limites. Cela signifie que la vitesse de dépense de A due à la réaction chimique, ajoutée à la vitesse d'évacuation de A conjointement avec le mélange réactionnel hors du réacteur, devient égale à celle d'admission de A dans le réacteur. D'une façon analogue, l'établissement d'une concentration constante pour B signifie que la vitesse de son accumulation par suite de la formation à partir de A est devenue égale à la vitesse de son élimination du réacteur. Un tel régime du processus a reçu le nom de *régime stationnaire*. Les concentrations des constituants en régime stationnaire sont appelées *concentrations stationnaires* et seront désignées dans la suite par l'indice « st ».

L'établissement d'un régime stationnaire est un caractère distinctif cardinal des processus intervenant dans les systèmes ouverts à une vitesse constante du transfert de masse.

La détermination des concentrations stationnaires peut être effectuée sans recourir à l'intégration des équations (IV.68), en ramenant à zéro les dérivées des concentrations qu'ont les constituants du mélange réactionnel.

Ainsi, les concentrations stationnaires $[A]_{st}$ et $[B]_{st}$ sont trouvées à partir des conditions

$$-k[A]_{st}+\frac{\Delta n_A}{V}-\frac{u}{V}[A]_{st}=0$$

$$k[A]_{st}-\frac{u}{V}[B]_{st}=0$$

d'où l'on déduit:

$$[A]_{st}=\frac{\Delta n_A}{kV+u} \quad \text{(IV.71)}$$

$$[B]_{st}=\frac{kV\Delta n_A}{u(kV+u)} \quad \text{(IV.72)}$$

Les mêmes valeurs pour $[A]_{st}$ et $[B]_{st}$ sont obtenues à partir des fonctions (IV.69) et (IV.70) pour $t \to \infty$ après la réduction des termes semblables.

Il ressort de (IV.66) et (IV.67) que si la réaction est décrite par une seule équation stœchiométrique, on assiste à un rapport univoque entre les concentrations stationnaires des constituants présents dans le réacteur:

$$\frac{[A_i]}{a_i}-\frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}=\frac{\dfrac{\Delta n_{A_i}}{a_i}-\dfrac{\Delta n_{A_{i'}}}{a_{i'}}}{u} \quad \text{(IV.73)}$$

$$\frac{[A_i]}{a_i}+\frac{[B_j]}{b_j}=\frac{\dfrac{\Delta n_{A_i}}{a_i}+\dfrac{\Delta n_{B_j}}{b_j}}{n} \quad \text{(IV.74)}$$

Si le mélange réactionnel issu du réservoir est amené au réacteur à une vitesse u et que les concentrations des constituants de ce mélange soient $[A_i]^0$, $[B_j]^0$, on pourra, du fait que

$$\Delta n_{A_i}=u[A_i]^0, \quad \Delta n_{B_j}=u[B_j]^0$$

mettre les relations (IV.73) et (IV.74) sous la forme:

$$\frac{[A_i]}{a_i}-\frac{[A_{i'}]}{a_{i'}}=\frac{[A_i]^0}{a_i}-\frac{[A_{i'}]^0}{a_{i'}}$$

$$\frac{[A_i]}{a_i}+\frac{[B_j]}{b_j}=\frac{[A_i]^0}{a_i}+\frac{[B_j]^0}{b_j}$$

Les relations obtenues sont en principe similaires aux relations (IV.9) déduites pour un système fermé, à cette seule différence qu'à la place de la concentration initiale des constituants présents dans le réacteur on fasse entrer dans ces relations la concentration des

constituants présents dans le réservoir à partir duquel les constituants sont envoyés vers le réacteur.

Comme il a été déjà indiqué dans le paragraphe 2 du chapitre II, l'établissement d'un régime stationnaire permet de déterminer facilement la vitesse du processus, en mesurant à cet effet les concentrations d'un constituant présent dans le réacteur, pour les conditions de transfert de masse imposées.

En partant des valeurs connues de la vitesse de la réaction et de la concentration stationnaire des corps initiaux, on peut calculer facilement la constante de vitesse du processus.

S'il s'agit de définir la constante de vitesse pour une réaction du premier ordre, on peut recourir directement aux relations (IV.71) et (IV.72).

Dans le cas ou le réacteur reçoit une solution dans laquelle la concentration du corps initial est $[A]^0$, les relations (IV.71) et (IV.72) sont facilement mises sous la forme

$$k=\frac{u}{V}\left(\frac{[A]^0}{[A]_{st}}-1\right)$$

$$k=\frac{u}{V}\,\frac{[B]_{st}/[A]^0}{[1-(B]_{st}/[A]^0)} \qquad \text{(IV.75)}$$

Exemple. La décomposition thermique de l'acétate d'éthyle (A), opérée en phase gazeuse à 650 °K, conduit à l'acide acétique (B) et l'éthylène:

$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$$

Si la réaction est effectuée dans un réacteur parfaitement agité d'un volume V = 330 ml et que la vitesse d'admission du mélange gazeux soit u = 4,5 ml/s, on voit s'établir dans le système une concentration stationnaire en acide acétique, égale à 2,85 % par rapport à l'acétate d'éthyle initial, c.-à-d. que $[B]_{st}/[A]^0 = 0{,}0285$. La réaction s'effectue avec un grand excès d'azote, si bien que la variation de volume intervenant au cours de la réaction peut être négligée.

Selon (IV.75), la constante de vitesse pour cette réaction est égale à

$$k=\frac{4{,}5}{330}\cdot\frac{0{,}0285}{1-0{,}0285}=4\cdot10^{-4}\ s^{-1}$$

Régime stationnaire dans le système ouvert

Une des particularités les plus caractéristiques des réactions intervenant dans les systèmes ouverts consiste en ce qu'on voit s'établir dans le système, au bout d'un certain laps de temps après le début de la réaction, les concentrations stationnaires de tous les constituants de la réaction, y compris les corps de départ et les produits de la réaction (ce qu'on appelle régime stationnaire).

Il importe de souligner que la valeur de la concentration stationnaire n'est déterminée que par les constantes de vitesse des réactions, les concentrations des corps dans la solution amenée au réacteur, la vitesse d'échange u du système ouvert avec le milieu ambiant et le volume V du réacteur, et qu'elle ne dépend pas de la

concentration initiale qu'ont les constituants de la réaction dans le système ouvert.

On peut déterminer les concentrations stationnaires en posant égales à zéro les équations différentielles décrivant la variation de concentration des corps réagissants et des produits de la réaction :

$$\frac{d[A_i]}{dt} = v_f^{(i)} - v_c^{(i)} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V} - \frac{u}{V}[A_i] = 0$$

$$[A_i]_{st} = \left(v_f^{(i)} - v_c^{(i)} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V}\right)\frac{V}{u} \quad \text{(IV.76)}$$

Etant donné que $v_f^{(i)}$, la vitesse de formation de A_i, et $v_c^{(i)}$, celle de consommation de celui-ci, ne sont fonction que des concentrations instantanées de tous les A_i présents dans le système et ne dépendent pas de la concentration initiale $[A_i]_0$ dans la solution, les valeurs de $[A]_{st}$ ne doivent pas non plus être tributaires des concentrations initiales.

Ainsi, lors de l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène à 110 °C dans un réacteur parfaitement agité d'un volume $V = 25{,}5$ml,

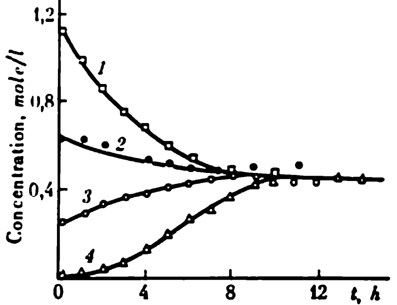


Fig. 51. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de l'acide adipique lors de l'oxydation de la cyclohexanone à 110 °C dans un réacteur parfaitement agité d'un volume $V=25{,}5$ ml, la vitesse d'admission de la cyclohexanone étant de 6 ml/h et les concentrations initiales en acide adipique étant (selon Dénissov, Maïzous, Skibida, Emanuel) :

1 — 1,12 mole/l; 2 — 0,62 mole/l; 3 — 0,35 mole/l; 4 — 0,0

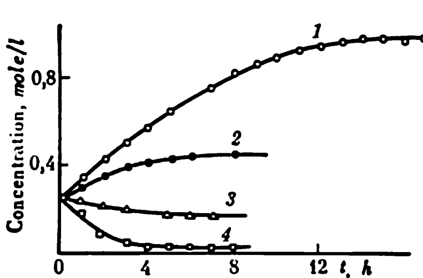


Fig. 52. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de l'acide adipique lors de l'oxydation de la cyclohexanone à 110 °C, opérée dans un réacteur parfaitement agité d'un volume $V = 25{,}5$ ml, la concentration initiale en acide adipique étant de 0,35 mole/l et la vitesse d'admission de la cyclohexanone étant (selon Dénissov, Maïzous, Skibida, Emanuel) :

1 — 2 ml/h; 2 — 6 ml/h; 3 — 15 ml/h; 4 — 30 ml/h

la vitesse d'admission u de la cyclohexanone étant égale à 6 ml/h, on voit s'établir une concentration stationnaire en acide adipique égale à 0,45 mole/l. La valeur de la concentration stationnaire ne varie pas avec la modification de la teneur de la solution en acide adipique pendant la réaction, cette teneur passant de zéro à 1,12 mole/l (fig. 51).

Il ressort de la relation (IV.76) que la valeur de la concentration stationnaire $[A]_{st}$ doit être fonction de la vitesse d'échange du système ouvert avec le milieu ambiant (fig. 52.)

La dépendance de la concentration stationnaire vis-à-vis de la vitesse d'admission des réactifs constitue une des caractéristiques essentielles du processus intervenant dans le système ouvert.

Les réactions des types simples sont caractérisées par le décroissement de la concentration stationnaire du produit de la réaction et l'accroissement de la concentration stationnaire du corps initial au fur et à mesure de l'accélération de l'échange de masse. Ainsi, pour la réaction du premier ordre la différentiation de (IV.71) par rapport à u, à condition que $\Delta n_{A_i} = u\,[A_i]^0$, fournit la relation suivante:

$$\frac{d\,[A]_{st}}{du} = \frac{kV\,[A]^0}{(kV+u)^2} > 0$$

c.-à-d. que la concentration stationnaire de A, $[A]_{st}$, croît avec l'augmentation de la vitesse d'admission.

D'une façon analogue, on déduit de (IV.72), pour le produit de la réaction B

$$\frac{d\,[B]_{st}}{du} = -\frac{kV\,[A]^0}{(kV+u)^2} < 0$$

la concentration stationnaire de B diminuant avec l'accroissement de u.

Une particularité à la fois intéressante et très importante des systèmes ouverts est la possibilité de maintenir pendant une période illimitée des concentrations thermodynamiquement déséquilibrées dans le cas des réactions réversibles.

Ainsi, pour la réaction réversible du premier ordre

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B$$

les équations cinétiques traduisant l'accumulation de A et de B dans le système prennent l'aspect

$$\frac{d\,[A]}{dt} = -k\,[A] + k'\,[B] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}\,[A]$$

$$\frac{d\,[B]}{dt} = k\,[A] - k'\,[B] + \frac{\Delta n_B}{V} - \frac{u}{V}\,[B]$$

Δn_A et Δn_B étant les nombres des moles de A et de B arrivant au réacteur.

Les concentrations stationnaires de A et de B qui s'établissent dans le système ouvert sont définies par un système d'équations algébriques

$$-k\,[A]_{st} + k'\,[B]_{st} + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}\,[A]_{st} = 0$$

$$k\,[A]_{st} - k'\,[B]_{st} + \frac{\Delta n_B}{V} - \frac{u}{V}\,[B]_{st} = 0$$

La résolution de ce système d'équations aboutit à la relation

$$\frac{[B]_{st}}{[A]_{st}} = \frac{k(\Delta n_A + \Delta n_B) + \frac{u}{V}\Delta n_B}{k'(\Delta n_A + \Delta n_B) + \frac{u}{V}\Delta n_A}$$

Le rapport entre les concentrations stationnaires de A et B n'est donc pas égal à la constante d'équilibre de la réaction $K = k/k'$. De ce fait, dans le système ouvert les concentrations thermodynamiquement déséquilibrées des corps sont susceptibles de se maintenir pendant une période illimitée, en dépit du déroulement de la réaction chimique dans ce système. Cette constatation mise en évidence en se servant, à titre de l'exemple le plus simple, de la réaction réversible du premier ordre, est également valable pour les réactions complexes. Le phénomène en question revêt une importance capitale pour la compréhension des processus intervenant dans les organismes vivants qui sont des systèmes thermodynamiquement déséquilibrés ne pouvant se maintenir à l'état stationnaire qu'à la faveur du métabolisme qui n'est autre qu'un échange de masse avec le milieu ambiant.

§ 4. Détermination de l'ordre de la réaction

Lors des recherches sur la cinétique des réactions chimiques on se trouve souvent dans l'obligation de résoudre le problème de détermination d'un ordre partiel ou global de la réaction. Dans le paragraphe 2 du présent chapitre sont données plusieurs relations permettant d'établir si la courbe cinétique correspond à la loi régissant les réactions du premier, deuxième ou troisième ordre.

Pourtant, afin de pouvoir mettre à profit ces relations, il faut substituer successivement dans les formules les résultats expérimentaux et vérifier laquelle des relations est valable. En outre, le procédé en question ne donne rien, si l'ordre de la réaction est supérieur à trois ou s'exprime par une fraction.

Le présent paragraphe traite des méthodes couramment employées pour déterminer l'ordre de la réaction.

La méthode la plus communément utilisée est celle qui fait appel à la relation (IV.17)

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^{l} n_i \lg [A_i]$$

laquelle est linéaire par rapport aux valeurs recherchées de lg k et n_i.

Pour la mettre en œuvre, il est nécessaire de trouver par voie expérimentale la dépendance de v à l'égard de tous les $[A]_i$, c.-à-d. déterminer les valeurs de v pour un jeu suffisamment étendu de valeurs de $[A_1]$, $[A_2]$, . . ., $[A_l]$ (leur nombre ne doit pas être inférieur à $l + 1$).

En pratique, pour une réaction intervenant dans un système fermé ou un réacteur parfaitement agité et décrite par une seule équation stœchiométrique, il suffit de déterminer la vitesse par rapport à un des constituants en tant que fonction de la concentration de ce constituant, car les valeurs des autres concentrations dans le système fermé sont trouvées à partir de la relation (IV.9) et dans le réacteur parfaitement agité, à partir de (IV.67).

La dépendance de v vis-à-vis de $[A_i]$ peut être définie directement, si l'on effectue la réaction dans un réacteur parfaitement agité. Si l'on établit par voie expérimentale la dépendance de la concentration d'un constituant quelconque envers le temps dans un système fermé, ladite dépendance peut être facilement transformée par différentiation en une dépendance v ($[A_i]$).

En vue de déduire l'équation cinétique, on fait largement usage des vitesses initiales v_0 correspondant aux jeux variés de concentrations initiales $[A_i]_0$. Cette dépendance prend naturellement le même aspect que lorsqu'il s'agit de la vitesse en général:

$$\lg v_0 = \lg k + \sum_{i=1}^{l} n_i \lg [A_i]_0 \qquad (IV.77)$$

Le problème de détermination de l'ordre de la réaction rapporté à un constituant quelconque se résout de la façon la plus simple et la plus précise dans le cas où la vitesse de la réaction peut être obtenue en tant que fonction de la concentration de l'un des réactifs seulement. Le problème peut être mené à bien dans les cas suivants.

1. La réaction met en jeu un seul corps de départ.

2. La réaction met en jeu plusieurs corps initiaux mais les concentrations d'aucun des corps, excepté un seul, ne figurent dans l'équation cinétique. On peut citer à titre d'exemple la réaction déjà mentionnée de l'acétone avec I_2, dont la vitesse, dans une gamme étendue de concentrations de I_2, ne dépend pas de la concentration d'iode.

3. La vitesse de la réaction est fonction des concentrations d'un réactif et du catalyseur. La concentration du catalyseur restant inchangée tout au long de la réaction, on pourra inclure dans la constante de vitesse le facteur comprenant la concentration constante du catalyseur, lors de la détermination de l'ordre de la réaction par rapport au réactif.

4. La concentration de la totalité des réactifs, hormis un seul, est maintenue constante par un artifice quelconque. Par exemple, quand on effectue une réaction dans laquelle l'ion OH^- intervient comme réactif (tel est le cas de l'hydrolyse alcaline) à un pH constant, on peut maintenir $[OH^-]$ invariable tout au long de la réaction en mettant ces ions en présence d'un tampon quelconque ou en ajoutant graduellement au mélange réactionnel une solution appropriée.

5. Tous les réactifs, sauf un seul, par rapport auquel on détermine l'ordre de la réaction, sont engagés en grand excès, ce qui fait que leurs concentrations varient peu au cours de la réaction et peuvent être considérées comme constantes.

6. On trouve par voie expérimentale la dépendance de la vitesse initiale envers la concentration initiale de l'un des constituants de la réaction, pour un jeu constant de concentrations primitives des autres constituants.

Les relations (IV.17) et (IV.77) prennent alors l'aspect

$$\lg v = \lg k_{\text{appar}} + n \lg [A] \tag{IV.78}$$

$$\lg v_0 = \lg k_{\text{appar}} + n \lg [A]_0 \tag{IV.79}$$

où A est le constituant dont on fait varier la concentration ; n, l'ordre partiel rapporté à ce constituant et k_{appar} le produit de la constante de vitesse par les fonctions des concentrations des autres constituants (constante de vitesse apparente). Dans les cas (1) et (2) k_{appar} est la constante de vitesse vraie ; dans les cas (3) à (6) elle est fonction de la concentration des autres constituants.

Afin de déterminer l'ordre de la réaction à partir de (IV.78) à (IV.79), on utilisera une méthode graphique dans laquelle l'ordre de la réaction est défini directement comme étant la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite représentant la dépendance de $\lg v$ vis-à-vis de $\lg [A]$.

En plus de la méthode graphique, on peut déterminer l'ordre de la réaction à partir des valeurs de v_0 correspondant à deux concentrations initiales de A : $[A]_{0,1}$ et $[A]_{0,2}$, d'après la formule

$$n = \frac{\lg \dfrac{v_{0,2}}{v_{0,1}}}{\lg \dfrac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} \tag{IV.80}$$

Etant donné que la différentiation d'une dépendance expérimentale n'est pas toujours réalisable avec un degré de précision suffisant, il se peut que dans certains cas on trouve pratique de recourir à l'équation de la courbe cinétique d'ordre arbitraire :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

L'intégration de cette équation, pour les conditions initiales $[A] = [A]_0$ à $t = 0$, conduit, si $n \neq 1$, à la relation

$$\frac{1}{n-1}\left\{\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)^{n-1} - 1\right\} = k[A]_0^{n-1} t \tag{IV.81}$$

ou bien, si l'on introduit la quantité $\xi = [A]/[A]_0$ qui désigne la proportion du constituant A non entrée en réaction

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\xi^{n-1}} - 1\right) = k[A]_0^{n-1} t \tag{IV.82}$$

Si l'on a obtenu par voie expérimentale plusieurs courbes cinétiques correspondant à diverses concentrations initiales de A, il sera le plus pratique de mettre en œuvre la relation (IV.82), en déterminant pour chacune de ces courbes le temps t_ξ requis pour qu'un certain taux de transformation du corps initial soit atteint, ce taux étant désigné par ξ. On constate alors que pour toute la série des expériences les grandeurs figurant dans le premier membre de (IV.82) seront identiques et que

$$\lg t_\xi + (n - 1) \lg [A]_0 = \text{const}$$

Cette relation est linéaire par rapport au paramètre recherché $(n-1)$.

S'il s'agit d'une détermination précise de t_ξ, il suffit d'effectuer deux expériences avec les concentrations initiales $[A]_{0,1}$ et $[A]_{0,2}$ et de trouver les valeurs de $t_{\xi,1}$ et $t_{\xi,2}$ qui leur correspondent:

$$n = 1 + \frac{\lg \dfrac{t_{\xi,1}}{t_{\xi,2}}}{\lg \dfrac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} \qquad \text{(IV.83)}$$

On peut cependant obtenir n en disposant d'une seule courbe cinétique. Si l'on a trouvé les valeurs de ξ_1 et ξ_2 répondant à deux moments quelconques t_1 et t_2, on peut écrire:

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\xi_1^{n-1}} - 1\right) = k [A]_0^{n-1} t_1$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\xi_2^{n-1}} - 1\right) = k [A]_0^{n-1} t_2$$

La division terme par terme de l'une des ces expressions par l'autre donne l'équation:

$$\frac{\dfrac{1}{\xi_2^{n-1}} - 1}{\dfrac{1}{\xi_1^{n-1}} - 1} = \frac{t_2}{t_1} \qquad \text{(IV.84)}$$

qui peut être résolue par rapport à n.

Etant donné que dans le cas général l'équation est transcendante, sa résolution risque de comporter une incertitude peu négligeable. L'équation (IV.84) se prête à une simplification, si l'on choisit sur la courbe cinétique traduisant la disparition de A deux valeurs de ξ liées par la relation $\xi_1^2 = \xi_2$ (on suppose que $t_2 > t_1$ et donc $\xi_2 < \xi_1$).

La relation (IV.84) sera alors:

$$\frac{\left(\dfrac{1}{\xi_1^{n-1}}\right)^2 - 1}{\dfrac{1}{\xi_1^{n-1}} - 1} = \frac{1}{\xi_1^{n-1}} + 1 = \frac{t_2}{t_1}$$

En conséquence,

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}{|\lg \xi_1|} \qquad \text{(IV.85)}$$

Bien que cette relation soit déduite en partant de (IV.81), c.-à-d. pour le cas où $n \neq 1$, elle est également valable pour $n = 1$. Conformément à (IV.23), on aura alors pour $t_2 = 2t_1$

$$\xi_1 = e^{-kt_1}$$
$$\xi_2 = e^{-2kt_1}$$

c.-à-d. que $\xi_2 = \xi_1^2$ et, de la sorte, (IV.85) est valable.

A titre d'exemple on peut envisager la décomposition de NO_2 signalée plus haut, dont la courbe cinétique (voir fig. 47) est décrite par l'équation pour la réaction du deuxième ordre.

La figure 53 donne en coordonnées logarithmiques la dépendance que manifeste, envers la concentration de NO_2 non entré en réaction,

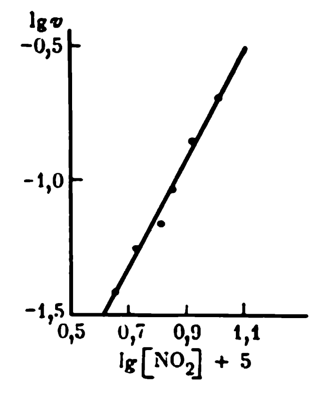


Fig. 53. Relation entre la vitesse de dépense de NO_2 et la concentration de NO_2 mesurée tout au long de la réaction, relation calculée à partir des données tirées de la figure 47

la vitesse de dépense de NO_2, cette dépendance étant définie par différentiation graphique (d'après les coefficients angulaires d'inclinaison des tangentes tracées vers divers points de la courbe cinétique). Conformément à l'équation (IV.78), cette dépendance revêt l'aspect d'une droite. La tangente de l'angle d'inclinaison est égale à 1,98, c.-à-d. que l'ordre de la réaction est égal à 2.

Pour déterminer l'ordre de cette réaction, on se servira également de la formule (IV.85). A cette fin, il faut choisir sur la courbe cinétique traduisant la dépense de NO_2 deux points satisfaisant à la condition

$$\xi_1^2 = \xi_2$$

c.-à-d. que dans le cas considéré

$$\frac{[NO_2]_1^2}{[NO_2]_0^2}=\frac{[NO_2]_2}{[NO_2]_0}$$

A cette condition satisfont notamment les points:

$$t_1=20 \text{ s},\quad [NO_2]_1=10{,}6\cdot 10^{-5} \text{ mole/l},\quad \xi_1=0{,}595$$
$$t_2=52 \text{ s},\quad [NO_2]_2=6{,}3\cdot 10^{-5} \text{ mole/l},\quad \xi_2=0{,}354$$

On en déduit suivant la formule (IV.85)

$$n=1+\frac{\lg\left(\frac{52}{20}-1\right)}{|\lg 0{,}595|}=1+\frac{0{,}204}{0{,}226}=1{,}9$$

A titre d'un second exemple on peut citer la décomposition thermique du dioxanne à 504 °C, qui se déroule suivant l'équation

$$O\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup\end{matrix}O \longrightarrow 2CO+H_2+C_2H_6$$

La figure 54 représente les courbes cinétiques traduisant la dépense du dioxanne pour deux concentrations initiales: $[A]_{0,1}=$ $=800$ mm Hg (courbe *1*) et $[A]_{0,2}=400$ mm Hg (courbe *2*). D'après l'inclinaison des tangentes tracées vers les origines des courbes on a déterminé les vitesses initiales:

$$v_{0,1}=42{,}5 \text{ mm Hg/mn} \quad \text{et} \quad v_{0,2}=14{,}7 \text{ mm Hg/mn}$$

On définit alors à partir de (IV.80) l'ordre de la réaction

$$n=\frac{\lg\frac{14{,}7}{42{,}5}}{\lg\frac{400}{800}}=1{,}54$$

Sur les mêmes courbes on a marqué le temps de conversion à 50 % qui est respectivement égal à 13,9 et 19,0 mn. Conformément à (IV.83),

$$n=1+\frac{\lg\frac{13{,}9}{19{,}0}}{\lg\frac{400}{800}}=1{,}46$$

De cette manière, les deux méthodes fournissent les valeurs de n voisines de 1,5.

Dès que l'on connaît n, il est facile de déterminer k_{appar} à partir de (IV.78) ou (IV.79). On peut utiliser ultérieurement k_{appar} trouvée de la sorte pour déterminer les ordres partiels de la réaction, rapportés aux autres constituants.

Supposons, par exemple, que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration des constituants A_1 et A_2:

$$v=k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}$$

Par un des procédés décrits plus haut on peut, à constance de $[A_2]$, trouver n_1 et $k_{appar} = k\,[A_2]^{n_2}$. Opérant des mesures analogues de k_{appar} pour plusieurs valeurs de $[A_2]$, on peut trouver n_2 en partant de la dépendance ainsi obtenue de k_{appar} vis-à-vis de $[A_2]$, sur la base de la relation

$$\lg k_{appar} = \lg k + n_2 \lg [A_2]$$

On peut citer à titre illustratif la transposition benzidinique. Cette réaction met en jeu deux ions hydrogène qui jouent le rôle de catalyseur:

$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + 2H^+ \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_2{-}\overset{+}{N}H_2{-}C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2 + 2H^+$$

Pour un pH donné du milieu, cette réaction est du premier ordre par rapport à la benzidine et sa constante de vitesse peut être trouvée par n'importe quelle des méthodes décrites plus haut. En déterminant

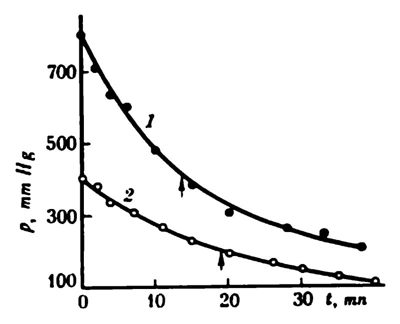


Fig. 54. Courbes cinétiques traduisant la décomposition du dioxanne en phase gazeuse sous des pressions initiales différentes de dioxanne (selon Küchler et Lambert):

Les flèches indiquent les points des courbes cinétiques correspondant à un taux de transformation égal à 50 %: *1* — $[A]_{0,1}$ = 800 mm Hg; *2* — $[A]_{0,2}$ = 400 mm Hg

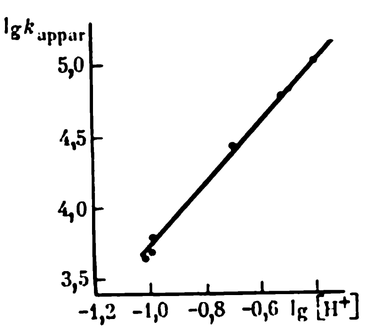


Fig. 55. Dépendance de la constante de vitesse k_{appar} vis-à-vis de la concentration en H^+ (en coordonnées logarithmiques) pour la transposition benzidinique effectuée à 0 °C (selon Hammond et Shine)

la constante de vitesse pour différentes valeurs du pH, on peut, en partant de la dépendance de celle-ci envers la concentration $[H^+]$, trouver l'ordre de la réaction par rapport à H^+. La figure 55 représente la dépendance de $\lg k_{appar}$ à l'égard de $\lg [H^+]$ à 0 °C. Les points expérimentaux se situent parfaitement sur une droite. La tangente de l'angle d'inclinaison de la droite est égale à 2,16, c.-à-d.

que l'ordre de la réaction par rapport à l'ion H^+ est sensiblement égal à 2.

Si les ordres partiels de la réaction, rapportés aux constituants distincts n_i, sont déterminés, l'ordre global de la réaction est trouvé par simple addition de tous les n_i. Toutefois, on peut définir l'ordre global de la réaction, sans pour cela recourir à la détermination des ordres partiels, mais en mettant à profit certaines particularités de l'équation cinétique pour les réactions des types simples.

Pour des raisons de commodité, on introduit dans l'équation (IV.13), à la place de la variable x, une grandeur sans dimension ξ caractérisant le taux de transformation d'un réactif quelconque, par exemple du premier

$$\xi = \frac{x}{[A_1]_0}$$

L'équation différentielle (IV.13) peut alors être mise sous la forme

$$\frac{d\xi}{dt} = k\,[A_1]_0^{n-1} \prod_i (\alpha_{i,0} - a_i\xi)^{n_i}$$

où $\alpha_{i,0} = [A_i]_0/[A_1]_0$.

L'intégration de cette équation donne:

$$F(\xi, \alpha_{i,0}) = k_1\,[A_1]_0^{n-1}\,t$$

Il ressort de cette relation que, si l'on effectue une série d'expériences avec des rapports identiques entre les concentrations initiales des réactifs $\alpha_{i,0}$ mais que les valeurs absolues desdites concentrations soient différentes, un même taux de transformation ξ sera atteint pour une même valeur du produit $[A_1]_0^{n-1}t$. Un cas particulier de cette règle est l'indépendance du temps pendant lequel est atteint un taux de transformation déterminé, vis-à-vis de la concentration initiale du réactif dans la réaction du premier ordre.

Etant donné que $[A_1]_0^{n-1}\,t_\xi = \text{const}$, l'ordre global n de la réaction peut être déterminé à partir des valeurs de t_ξ pour deux $[A_1]_0$ différents suivant la formule

$$n = 1 + \frac{\lg \dfrac{t_{\xi,2}}{t_{\xi,1}}}{\lg \dfrac{[A_1]_{0,1}}{[A_1]_{0,2}}}$$

CHAPITRE V

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS COMPLEXES

§ 1. Système d'équations cinétiques pour le processus chimique constitué de plusieurs stades élémentaires

Au début du chapitre II nous avons déjà indiqué que les réactions ne s'effectuent pas ordinairement par interaction directe de l'ensemble des particules initiales qui fournissent directement les produits de la réaction, mais qu'elles sont composées de plusieurs stades élémentaires. Il en est ainsi, avant tout, des réactions dans lesquelles interviennent, en conformité de leur équation stœchiométrique, plus de trois particules, comme c'est le cas de la réaction de Fe^{2+} avec O_2, qui met en jeu 4 ions Fe^{2+}, 4 ions H^+ et 1 molécule O_2. Toutefois, on constate souvent que même les réactions intéressant deux ou une seule particule ne se déroulent pas par un mécanisme bi ou monomoléculaire simple mais empruntent une voie plus compliquée.

La chloruration de l'éthylène conduisant au dichloréthane en est un exemple typique. La réaction directe entre C_2H_4 et Cl_2 doit s'effectuer avec formation intermédiaire d'un complexe activé quaternaire, ce qui implique le franchissement d'une haute barrière énergétique:

$$\begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} & Cl{\cdots}Cl & \\ H & \vdots \quad \vdots & H \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl & & Cl \\ H{-} & C{-}C & {-}H \\ H & & H \end{matrix}$$

La vitesse d'une telle réaction est très faible.

Or, si dans le système prennent naissance, d'une façon ou d'une autre (notamment sous l'effet de la lumière sur Cl_2), des atomes $\dot{C}l$, le phénomène pourra se dérouler par un mécanisme en chaîne. L'atome $\dot{C}l$ s'additionne facilement sur C_2H_4, l'addition ayant pour siège la double liaison, avec formation d'un radical libre $\dot{C}_2H_4Cl$. Ce dernier est susceptible d'arracher facilement un atome Cl à la molécule Cl_2 pour donner le produit final $C_2H_4Cl_2$, la conséquence en étant la régénération de l'atome libre $\dot{C}l$.

Ces deux stades ont pour résultat la formation d'une molécule $C_2H_4Cl_2$ à partir d'une molécule C_2H_4 et d'une molécule Cl_2, alors que l'atome $\dot{C}l$ régénéré entre en réaction avec la molécule d'éthylène suivante. Les deux stades présentent des énergies d'activation peu élevées (voir chapitre III, § 7), de sorte que la voie décrite assure un déroulement rapide du processus. Compte tenu d'une recombinaison éventuelle des atomes et radicaux libres, on peut écrire le schéma complet du processus :

$$\begin{aligned} Cl_2 &\longrightarrow 2\dot{C}l \\ C_2H_4 + \dot{C}l &\longrightarrow \dot{C}_2H_4Cl \\ \dot{C}_2H_4Cl + Cl_2 &\longrightarrow C_2H_4Cl_2 + \dot{C}l \\ \dot{C}_2H_4Cl + \dot{C}l &\longrightarrow C_2H_4Cl_2 \\ \dot{C}_2H_4Cl + \dot{C}_2H_4Cl &\longrightarrow C_4H_8Cl_2 \\ \dot{C}l + \dot{C}l &\longrightarrow Cl_2 \end{aligned} \qquad (V.1)$$

Pour mieux caractériser les rapports entre les stades individuels d'une réaction complexe, on introduit les notions de stades consécutifs, parallèles et consécutifs-parallèles.

Deux stades sont appelés *consécutifs*, si la particule résultant d'un stade sert de point de départ pour l'autre. C'est ainsi que dans le schéma (V.1) le deuxième stade est consécutif au premier.

Deux stades sont appelés *parallèles*, si une même particule intervient dans les deux stades à titre de particule initiale. Dans le schéma (V.1), par exemple, le quatrième et le cinquième stade sont parallèles.

Deux stades sont appelés *consécutifs-parallèles*, s'ils sont parallèles par rapport à l'une et consécutifs par rapport à l'autre particule parmi celles qui interviennent dans ces stades. Le deuxième et le quatrième stade du schéma (V.1) peuvent servir d'exemple de stades consécutifs-parallèles. Par rapport à $\dot{C}l$ ces stades sont parallèles et par rapport à $\dot{C}_2H_4Cl$ ils sont consécutifs.

Lorsqu'il s'agit d'une réaction complexe comportant S stades dans lesquels interviennent N constituants X_n en tant que corps initiaux, particules intermédiaires et produits, il est commode de présenter comme suit, sous une forme générale, le schéma d'une telle réaction :

$$\sum_{n=1}^{N} x_{ns} X_n = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots, S) \qquad (V.2)$$

où x_{ns} est le coefficient stœchiométrique du constituant X_n avec lequel ce dernier entre dans le s-ième stade. On considère d'ailleurs x_{ns} comme positif, si X_n prend naissance dans ce stade, et comme

négatif, si X_n disparaît. Les stades mutuellement inverses, tels que la dissociation de Cl_2 et la recombinaison des atomes $\dot{C}l$ dans le schéma (V.1), qui varient l'un de l'autre d'un facteur —1 lorsqu'on les écrit suivant la formule (V.2), sont enregistrés comme un stade unique.

Le schéma (V.1) mis sous la forme de (V.2) s'écrit:

$$\begin{gathered}
-Cl_2+2\dot{C}l=0\\
-C_2H_4-\dot{C}l+\dot{C}_2H_4Cl=0\\
-Cl_2+\dot{C}l-\dot{C}_2H_4Cl+C_2H_4Cl_2=0\\
-\dot{C}l-\dot{C}_2H_4Cl+C_2H_4Cl_2=0\\
-2\dot{C}_2H_4Cl+C_4H_8Cl_2=0
\end{gathered}\qquad (V.3)$$

On dit des stades qu'ils sont tenus sous une *dépendance linéaire*, si l'équation chimique de l'un d'eux peut être obtenue sous forme d'une combinaison linéaire des équations chimiques traduisant plusieurs stades de la même réaction. C'est ainsi que dans le schéma (V.3) le premier, le troisième et le quatrième stade sont reliés par une telle dépendance, puisque l'équation chimique traduisant le troisième stade peut être obtenue par addition des équations chimiques pour le premier et le quatrième stade:

$$\begin{array}{r}
-Cl_2+2\dot{C}l\qquad\qquad\qquad\qquad=0\\
-\dot{C}l-C_2H_4Cl+C_2H_4Cl_2=0\\
\hline
-Cl_2+\dot{C}l-\dot{C}_2H_4Cl+C_2H_4Cl_2=0
\end{array}$$

Les coefficients stœchiométriques x_{ns} forment une matrice rectangulaire des coefficients stœchiométriques, dans laquelle chaque ligne correspond à un constituant déterminé et chaque colonne à un stade déterminé. La dépendance linéaire entre les stades témoigne de l'existence d'une dépendance linéaire entre les colonnes correspondantes de la matrice des coefficients stœchiométriques et, lorsqu'il s'agit d'un schéma arbitraire, elle peut être mise en évidence par les méthodes classiques de l'algèbre linéaire. Pour la chloruration de l'éthylène la matrice des coefficients stœchiométriques sera:

$$\begin{Vmatrix}
-1 & 0 & -1 & 0 & 0\\
0 & -1 & 0 & 0 & 0\\
2 & -1 & 1 & -1 & 0\\
0 & 1 & -1 & -1 & -2\\
0 & 0 & 1 & 1 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{Vmatrix}$$

($X_1=Cl_2$; $X_2=C_2H_4$; $X_3=\dot{C}l$; $X_4=\dot{C}_2H_4Cl$; $X_5=C_2H_4Cl_2$; $X_6=C_4H_8Cl_2$)

Pour chaque stade on peut introduire la notion de vitesse du stade v_s qui traduit le nombre d'actes élémentaires intervenant dans une unité de volume par unité de temps et se déroulant suivant l'équation stœchiométrique du stade. Si le stade est réversible, il est admis de considérer comme la vitesse du stade la différence entre v_s^+, la vitesse du processus élémentaire direct, et v_s^-, celle du processus élémentaire inverse:

$$v_s = v_s^+ - v_s^-$$

Les expressions pour v_s^+ et v_s^-, et par là même pour v_s, sont déterminées par l'équation stœchiométrique du stade et s'écrivent facilement sous forme de fonctions linéaires par rapport aux constantes de vitesse des stades et sous forme de fonctions puissances par rapport aux concentrations des constituants $[X_n]$. C'est ainsi que pour la chloruration de l'éthylène les vitesses des stades peuvent s'écrire:

$$v_1 = k_1 [Cl_2] - k_{-1} [\dot{C}l]^2$$

$$v_2 = k_2 [\dot{C}l] [C_2H_4]$$

$$v_3 = k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl]$$

$$v_4 = k_4 [\dot{C}l] [\dot{C}_2H_4Cl]$$

$$v_5 = k_5 [\dot{C}_2H_4Cl]^2$$

Les données expérimentales relatives à la cinétique d'une réaction complexe servent directement à mesurer les vitesses de la réaction rapportées à un constituant déterminé, $v^{(n)}$, et non point les vitesses des stades distincts v_s. Les grandeurs v_s et $v^{(n)}$ sont de nature à être facilement mises en rapport entre elles, si l'on admet la règle du *déroulement indépendant des réactions élémentaires*. Selon cette règle, la *valeur de la constante de vitesse pour une réaction élémentaire ne dépend pas du déroulement simultané éventuel d'autres réactions élémentaires dans le système considéré.*

Le principe du déroulement indépendant des réactions élémentaires découle des expressions traduisant les constantes de vitesse et obtenues par la méthode basée sur la théorie des collisions ou du complexe activé. Conformément à ces expressions, les constantes de vitesse ne sont tributaires que des paramètres caractérisant l'acte élémentaire (facteur de collisions, facteur stérique, énergie d'activation dans la théorie des collisions, masses, moments d'inertie, fréquences des vibrations des particules initiales et du complexe activé dans la théorie des vitesses absolues des réactions) et de l'état du milieu (température, pression, composition), et non point des phénomènes intervenant simultanément dans ce milieu.

Dans des cas isolés, ledit principe risque de s'avérer inadmissible. Si, parallèlement à la réaction considérée, on observe dans le système le déroulement d'une réaction qui soutire si rapidement les particules

initiales activées que la concentration de celles-ci devient inférieure à la concentration équilibrée (c.-à-d. qu'il y a dérangement de la distribution de Maxwell-Boltzmann), le facteur figurant dans l'expression pour la constante de vitesse et caractérisant la proportion des particules activées — il est normalement égal à exp $(-E/RT)$ — risque de décroître notablement. Dans ce cas, la constante de vitesse pour la réaction considérée sera moindre qu'en l'absence de cette transformation parallèle.

Lors de l'étude ultérieure il sera admis que les réactions se déroulent sans qu'il y ait dérangement de la distribution de Maxwell-Boltzmann et, de la sorte, la règle du déroulement indépendant des réactions élémentaires est valable. La vitesse $v^{(n)}$ de la réaction, rapportée au constituant X_n, est alors égale à la somme algébrique des vitesses de formation et de disparition de celui-ci dans tous les stades et peut s'écrire:

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^{S} x_{ns} v_s \qquad (n = 1, 2, \ldots, N) \tag{V.4}$$

Les deuxièmes membres du système d'équations (V.4) et, partant, les vitesses rapportées aux constituants distincts peuvent être reliés par des dépendances linéaires. Le nombre des deuxièmes membres à indépendance linéaire, entrant dans (V.4), est déterminé par le nombre des lignes indépendantes de façon linéaire, figurant dans la matrice des coefficients stœchiométriques, c.-à-d. par le rang de la matrice $\| x_{ns} \|$. D'autre part, le rang de la matrice est égal au nombre des colonnes indépendantes de façon linéaire, et ce dernier est égal au nombre des stades à indépendance linéaire dans le schéma de la réaction complexe. En conséquence, le nombre des vitesses indépendantes linéairement dans la réaction complexe est égal à celui des stades indépendants de façon linéaire. Il s'ensuit que pour une réaction mettant en jeu N constituants et comportant q stades à indépendance linéaire, il existe $N - q$ relations linéaires entre les vitesses $v^{(n)}$ du type

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in} v^{(n)} = 0 \tag{V.5}$$

Dans le cas général, les coefficients A_{in} figurant dans (V.5) peuvent être trouvés par les méthodes classiques de l'algèbre linéaire comme résolutions de $N - q$ systèmes d'équations homogènes linéaires:

$$\sum_{n=1}^{N} x_{ns} A_{in} = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots, S)$$

En pratique, comme il sera montré dans ce qui suit, un exemple concret à l'appui, les coefficients A_{in} pour les schémas pas trop complexes peuvent être facilement déterminés à partir des conditions du bilan massique régnant dans le système fermé.

De cette manière, la description complète de la dépendance que manifestent les vitesses rapportées à chacun des N constituants d'une réaction complexe, composée de S stades, y compris q stades indépendants de façon linéaire, vis-à-vis des concentrations des constituants peut s'écrire sous forme d'un système de N équations algébriques du type

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^{S} x_{ns} v_s = f_n (k_1, k_{-1} \ldots k_S, k_{-S}, [X_1] \ldots [X_N]) \quad (V.6)$$

$$(n = 1, 2, \ldots, q)$$

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in} v^{(n)} = 0 \qquad (i = 1, \ldots, N-q) \quad (V.7)$$

C'est ainsi que pour la chloruration de l'éthylène, décrite par le schéma (V.3), le système des équations (V.6) à (V.7) s'écrira comme suit :

$$v^{(1)} = -k_1 [X_1] + k_{-1} [X_3]^2 - k_3 [X_1] [X_4]$$
$$v^{(2)} = -k_2 [X_2] [X_3]$$
$$v^{(3)} = 2k_1 [X_1] - 2k_{-1} [X_3]^2 - k_2 [X_2] [X_3] + k_3 [X_1] [X_4] - k_4 [X_3] [X_4]$$
$$v^{(4)} = k_2 [X_2] [X_3] - k_3 [X_1] [X_4] - k_4 [X_3] [X_4]^3 - 2k_5 [X_4]^2 \quad (V.8)$$
$$2v^{(1)} + v^{(3)} + v^{(4)} + 2v^{(5)} + 2v^{(6)} = 0$$
$$v^{(2)} + v^{(4)} + v^{(5)} + 2v^{(6)} = 0$$

Les coefficients figurant dans deux dernières équations sont facilement obtenus à partir des conditions du bilan massique. Dans un système fermé, à constance de volume, il doit se maintenir dans une unité de volume un nombre total d'atomes de chlore et un nombre total de radicaux éthyléniques. On a donc :

$$2[Cl_2] + [\dot{C}l] + [\dot{C}_2H_4Cl] + 2[C_2H_4Cl_2] + 2[C_4H_8Cl_2] = 2[Cl_2]_0$$
$$[C_2H_4] + [\dot{C}_2H_4Cl] + [C_2H_4Cl_2] + 2[C_4H_8Cl_2] = [C_2H_4]_0 \quad (V.9)$$

La différentiation de ces relations fournit directement les deux dernières relations du système d'équations (V.8).

Les équations (V.6) et (V.7) constituent un *système d'équations cinétiques d'une réaction complexe*. Ledit système se présente comme un système d'équations algébriques reliant les vitesses de la réaction, rapportées aux constituants distincts, avec les concentrations des constituants. Les fonctions f_n figurant dans le deuxième membre des premières q équations sont des fonctions linéaires par rapport aux constantes de vitesse et des fonctions rationnelles par rapport aux concentrations. Le système d'équations (V.6)

à (V.7) est dans une même mesure applicable à la description des réactions intervenant dans un système tant fermé qu'ouvert *.

Dans le système fermé, s'il s'agit d'une réaction homophasée se déroulant à constance de volume, les vitesses rapportées aux constituants individuels peuvent se présenter sous forme de dérivées par rapport aux concentrations de ces constituants. Les équations (V.7) prennent alors l'aspect :

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in} \frac{d[X_n]}{dt} = 0$$

et se prêtent facilement à l'intégration pour les conditions initiales $[X_n] = [X_n]_0$ à $t = 0$. Aussi le système d'équations (V.6) à (V.7) se transforme-t-il dans un système d'équations

$$\frac{d[X_n]}{dt} = \sum_{s=1}^{S} x_{ns} v_s = f_n(k_1, k_{-1} \dots k_S, k_{-S}, [X_1] \dots [X_N])$$

$$(n = 1, 2, \dots, q) \qquad \text{(V.10)}$$

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}([X_n] - [X_n]_0) = 0 \qquad (i = 1, \dots, N-q) \qquad \text{(V.11)}$$

Ce système de q équations différentielles (V.10) et de $N-q$ équations algébriques (V.11), conjointement avec les conditions initiales $[X_n] = [X_n]_0$ à $t = 0$, donne une description complète des dépendances envers le temps des concentrations des constituants. Si l'on exclut à l'aide de (V.11) les fonctions $[X_{q+1}] \dots [X_N]$ du deuxième membre des équations différentielles (V.10), on obtiendra un système de q équations différentielles avec q fonctions inconnues, l'intégration de ce système aboutissant à q fonctions :

$$[X_n] = F_n(k_1, k_{-1} \dots k_S, k_{-S}, [X_1]_0 \dots [X_N]_0, t) \qquad (n = 1, 2, \dots, q) \qquad \text{(V.12)}$$

Il est facile de trouver les fonctions $[X_{q+1}], \dots, [X_N]$ à partir des fonctions $[X_1], \dots, [X_q]$ à l'aide de (V.11). Ces fonctions servent d'équations pour les courbes cinétiques caractérisant la réaction chimique considérée.

Il découle de l'étude qui vient d'être effectuée que le *nombre minimal d'équations différentielles, requis pour la description de la dépendance que manifestent les concentrations de tous les constituants d'une réaction complexe envers le temps, est égal au nombre de stades de la réaction, indépendants de façon linéaire.*

---

* Nous avons indiqué plus haut que l'on peut obtenir A_{in} à partir des conditions du bilan massique régnant dans un système fermé. Cela ne signifie pourtant pas que (V.7) est inapplicable à une réaction intervenant dans un système ouvert, car ces relations peuvent être déduites sans avoir à recourir aux conditions du bilan massique, à savoir directement à partir du système d'équations cinétiques (V.4).

Ainsi, la chloruration de l'éthylène, décrite par le schéma (V.3) comportant quatre stades indépendants de façon linéaire, se traduit par un système de quatre équations différentielles :

$$\frac{d[X_1]}{dt} = -k_1[X_1] + k_{-1}[X_3]^2 - k_3[X_1][X_4]$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = -k_2[X_2][X_3]$$

$$\frac{d[X_3]}{dt} = 2k_1[X_1] - 2k_{-1}[X_3]^2 - k_2[X_2][X_3] + k_3[X_1][X_4] - k_4[X_3][X_4]$$

$$\frac{d[X_4]}{dt} = k_2[X_2][X_3] - k_3[X_1][X_4] - k_4[X_3][X_4] - 2k_5[X_4]^2$$

L'intégration de ce système d'équations différentielles, pour les conditions initiales $t = 0$, $[X_1] = [X_1]_0$, $[X_2] = [X_2]_0$, $[X_3] = [X_4] = [X_5] = [X_6] = 0$, doit fournir quatre fonctions: $[X_n] = F_n(k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_4, k_5, [X_1]_0, [X_2]_0, t)$ $(n = 1-4)$.

En se servant de (V.9), il est facile d'exprimer $[X_5]$ et $[X_6]$ par ces quatre fonctions:

$$[X_5] = 2([X_1]_0 - [X_1]) - ([X_2]_0 - [X_2]) - [X_3]$$

$$[X_6] = ([X_2]_0 - [X_2]) - ([X_1]_0 - [X_1]) + \frac{1}{2}[X_3] - \frac{1}{2}[X_4]$$

A l'aide des systèmes d'équations (V.6) à (V.7) et (V.10) à (V.11 on résout un grand nombre de problèmes différents.

Ces problèmes peuvent être subdivisés en deux types:

1. *Problème direct.* On connaît le schéma réactionnel et les paramètres k_s, k_{-s}. Il faut trouver les dépendances (V.12), c.-à-d. les concentrations des constituants de la réaction en tant que fonctions du temps.

La connaissance des dépendances (V.12) permet de calculer la concentration (et par là même la quantité ou le rendement) d'un constituant de la réaction au moment prescrit ou bien le temps requis pour qu'une concentration déterminée de tel ou tel constituant soit atteinte. Si le système d'équations différentielles ne se prête pas à l'intégration par quadratures, on pourra recourir à l'intégration numérique.

Les fonctions (V.12) permettent également de résoudre plusieurs problèmes plus délicats, en particulier celui de recherche des conditions optimales pour la réalisation des réactions chimiques.

Dans les réactions comportant plusieurs stades le rendement maximal (rapport de la concentration du produit à la concentration initiale de l'un des réactifs $[X_r]_0$) en intermédiaires et en produits ne se prête pas toujours à l'évaluation en partant des relations stœchiométriques.

Si l'on considère le rendement en produit final $[X_p]$ en tant que fonction des concentrations initiales des réactifs $[X_1]_0$, $[X_2]_0$, ..., $[X_r]_0$

$$\frac{[X_p]}{[X_r]_0} = \frac{F_p(k_s, k_{-s}, [X_1]_0, [X_2]_0 \ldots, [X_r]_0, t = \infty)}{[X_r]_0} =$$
$$= \varphi_p([X_1]_0, [X_2]_0 \ldots, [X_r]_0)$$

on pourra déterminer le rapport optimal (c.-à-d. celui qui assure le rendement maximal en X_p) des concentrations des réactifs de départ, en résolvant à cet effet un système d'équations:

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial [X_i]_0} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, r)$$

Quant à l'intermédiaire X_q, le système d'équations différentielles (V.12) permet tout d'abord de trouver, à partir de la condition

$$\left[\frac{\partial F_q(k_s, k_{-s}, [X_n]_0, t)}{\partial t}\right]_{t=t_{\max}} = 0$$

le temps $t_{\max}$ requis pour que la concentration maximale de X_q soit atteinte et la valeur de la concentration maximale de ce composé pour le moment

$$[X_q]_{\max} = F_q(k_s, k_{-s}, [X_n]_0, t_{\max})$$

Etant donné que la grandeur $[X_q]_{\max}$ est fonction des concentrations initiales des réactifs $[X_1]_0$, $[X_2]_0$, . . ., $[X_r]_0$, le problème de recherche du rapport optimal entre les concentrations initiales des réactifs, rapport assurant le rendement maximal en X_q, revient à la résolution d'un système d'équations algébriques:

$$\frac{\partial ([X_q]_{\max}/[X_r]_0)}{\partial [X_i]_0} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, r)$$

2. *Problème inverse*. On dispose d'une série de données expérimentales relatives à la dépendance des concentrations $[X_n]$ à l'égard du temps, ou bien concernant la dépendance des vitesses $v^{(n)}$ envers la concentration des constituants X_n de la réaction. Il faut déterminer si cette série de dépendances expérimentales est décrite quantitativement par un des systèmes d'équations (V.6)-(V.7) ou (V.10)-(V.11) et trouver les valeurs des paramètres k_s, k_{-s} correspondant le mieux aux données expérimentales.

Des exemples de résolution du problème inverse ont été donnés dans le chapitre IV pour les réactions simples. C'est ainsi que l'existence d'une dépendance linéaire entre ln [A] et t pour la réaction du premier ordre

$$A \rightarrow B$$

est un critère d'exactitude du schéma, alors que la relation (IV.27) permet de calculer k en partant de la dépendance expérimentale de

[A] vis-à-vis de t. (Un certain nombre d'exemples particuliers illustrant les réactions complexes seront envisagés dans les paragraphes suivants de ce chapitre et dans les chapitres suivants.)

Dans le cas général, pour la résolution du problème inverse, il est avantageux de recourir aux systèmes d'équations (V.6)-(V.7), car elles sont linéaires relativement aux paramètres recherchés k_s, k_{-s}. Les fonctions (V.12) ne sont pas linéaires par rapport à k_s, k_{-s} et la détermination de ces paramètres à partir des dépendances expérimentales de $[X_n]$ envers $[X_n]_0$ et le temps se montre de beaucoup plus délicate. Le choix des critères quantitatifs témoignant de la correspondance entre le schéma adopté et les données expérimentales revêt une importance singulière, étant donné que les résultats expérimentaux se prêtent souvent à la description par plusieurs schémas différents et plusieurs jeux de paramètres k_s, k_{-s}. (L'étude de cette question, ne serait-ce qu'un tour d'horizon, dépasse le cadre du présent ouvrage.)

§ 2. Lois cinétiques régissant les réactions consécutives

Types des courbes cinétiques traduisant les réactions consécutives

Les réactions sont appelées *concécutives*, si un produit quelconque résultant de l'une de ces réactions se voit disparaître au cours d'une autre.

Les lois cinétiques, même dans le cas de deux réactions consécutives du type simple, se révèlent de beaucoup plus complexes et revêtent des aspects plus multiples que pour une seule réaction du type simple. Dans les réactions simples on n'est amené à étudier les courbes cinétiques que pour les corps de départ et les produits finals. L'équation de la courbe cinétique pour n'importe quel réactif peut s'écrire:

$$-\frac{d[A_i]}{dt}=k\prod_{i=1}^{m}[A_i]^{a_i} \qquad (V.13)$$

Tous les $[A_i]$ décroissant au cours de la réaction, la quantité $|d[A_i]/dt|$ diminue avec le temps; $d^2[A_i]/dt^2 > 0$ et les courbes cinétiques traduisant la disparition des corps initiaux descendent indépendamment de l'ordre de la réaction, leurs convexités étant orientées vers le bas.

D'une façon analogue, on peut écrire pour tout produit de la réaction

$$\frac{d[B_j]}{dt}=k\prod_{i=1}^{m}[A_i]^{a_i} \qquad (V.14)$$

Tous les $[A_i]$ étant toujours positifs, $d[B_j]/dt > 0$ et les courbes cinétiques pour les produits de la réaction montent. Les réactifs

$[A_i]$ disparaissent au cours de la réaction. De ce fait, $d[B_j]/dt$ décroît avec le temps, $d^2[B_j]/dt^2 < 0$, et les convexités des courbes cinétiques traduisant l'accumulation des produits sont orientées vers le haut.

Le nombre des types divers de courbes cinétiques, même dans le cas de deux réactions consécutives, peut atteindre cinq. La successivité de deux réactions peut s'écrire schématiquement comme suit :

$$\begin{array}{l} A \rightarrow P + (B) \\ P + (C) \rightarrow D \end{array} \qquad (V.15)$$

où A est l'ensemble des réactifs intervenant dans la formation du corps intermédiaire P ; B, les produits finals qui résultent du premier stade à côté du corps intermédiaire (B est mis entre parenthèses, puisque les produits finals de ce genre peuvent être inexistants) ;

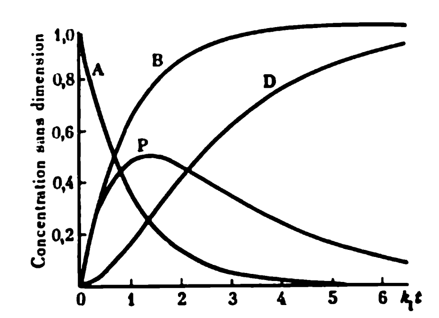


Fig. 56. Courbes cinétiques pour une séquence des réactions

$$\begin{array}{l} A \rightarrow P + (B) \\ P \rightarrow D \end{array}$$

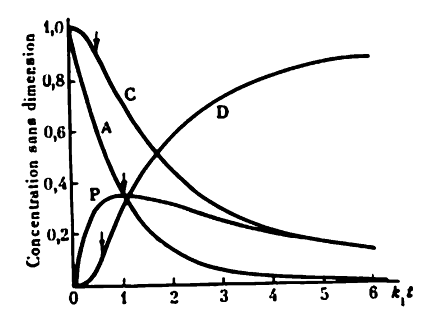


Fig. 57. Courbes cinétiques pour une séquence des réactions

$$\begin{array}{l} A \rightarrow P \\ P + C \rightarrow D \end{array}$$

Les flèches indiquent les points d'inflexion sur les courbes C et D et le point du maximum sur la courbe P

C, les corps initiaux réagissant avec l'intermédiaire (de tels corps de départ peuvent eux aussi être inexistants) ; D, les produits prenant naissance au cours du deuxième stade, c.-à-d. avec participation de l'intermédiaire P.

Une allure caractéristique des courbes cinétiques est propre à chaque constituant intervenant dans les réactions du type (V.15). La dépense de n'importe quel des corps de départ s'effectue au cours du premier stade selon la loi régissant les réactions des types simples (V.13), c.-à-d. que la courbe cinétique va descendant et sa convexité est orientée vers le bas (fig. 56, 57).

La vitesse d'accumulation de l'intermédiaire P est la différence entre les vitesses de formation et de disparition de celui-ci ; elle est soit égale à

$$\frac{d[P]}{dt} = v_f - v_d = \left|\frac{d[A]}{dt}\right| - k[P]^n$$

soit, si P se voit dépenser par suite de l'interaction avec le réactif C, elle s'identifie à

$$\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt}=\left|\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt}\right|-k\,[\mathrm{P}]^n\,[\mathrm{C}]$$

Pendant la période initiale du processus la vitesse de dépense de P est faible et la concentration de celui-ci va croissant. La vitesse de formation de P décroît d'une façon monotone tout au long du processus, au fur et à mesure du décroissement de la concentration en corps initiaux, alors que la vitesse de disparition augmente d'abord avec l'accroissement de $[\mathrm{P}]^n$ (ou du produit $[\mathrm{P}]^n$ $[\mathrm{C}]$). A un certain moment les deux vitesses deviennent égales et la concentration en produit intermédiaire atteint sa valeur maximale pour se mettre à baisser ultérieurement. Etant donné que $d\,[\mathrm{P}]/dt$ décroît sur la portion correspondant à l'augmentation de concentration en P, $d^2\,[\mathrm{P}]/dt^2 < 0$. De ce fait, la courbe cinétique pour l'intermédiaire possède un maximum et sa convexité est orientée vers le haut sur la portion de l'accroissement (voir fig. 56, 57).

La disparition de C est décrite par l'équation

$$\left|\frac{d\,[\mathrm{C}]}{dt}\right|=k\,[\mathrm{P}]^n\,[\mathrm{C}]$$

Avec l'accroissement de [P] la valeur de $\left|\frac{d\,[\mathrm{C}]}{dt}\right|$ augmente d'abord, c.-à-d. que $d\,[\mathrm{C}]/dt$ décroît et $d^2\,[\mathrm{C}]/dt^2 < 0$. Au fur et à mesure que la concentration [P] s'approche de sa valeur maximale, la croissance de [P] se ralentit. A un certain moment la chute de [C] compense l'accroissement de [P], c.-à-d. que la quantité $d\,[\mathrm{C}]/dt$ atteint sa valeur minimale et se met à augmenter ensuite. Dans le point du minimum de $d\,[\mathrm{C}]/dt$ la grandeur $d^2\,[\mathrm{C}]/dt^2$ devient nulle pour acquérir la valeur positive subséquemment. De cette manière, la courbe cinétique traduisant la disparition du corps de départ réagissant avec le produit intermédiaire se présente sous forme d'une courbe qui va descendant et qui possède un point d'inflexion et une portion originelle dont la convexité est orientée vers le haut (voir fig. 57).

Si le premier stade donne naissance à un produit final B quelconque, l'accumulation de celui-ci est décrite par l'équation valable pour la réaction du type simple (V.14), et la courbe cinétique traduisant la variation de concentration en B monte et s'oriente vers le haut par sa convexité (voir fig. 56).

La vitesse de formation du (ou des) produit final D, qui se forme à partir de l'intermédiaire P, croît d'abord avec l'augmentation de concentration en P, atteint ensuite sa valeur maximale pour baisser ultérieurement. Il s'ensuit que $d^2\,[\mathrm{D}]/dt^2 > 0$ dans la portion originelle de la courbe cinétique pour D, et ensuite, dans un certain point, $d^2[\mathrm{D}]/dt^2 = 0$. En conséquence, la courbe cinétique traduisant l'accumulation du produit de la réaction suit un trajet ascendant et

possède un point d'inflexion, alors que sa portion originelle est orientée vers le bas par sa convexité (voir fig. 56, 57). On dit des courbes cinétiques de ce type qu'elles sont *en forme de S* ou *autocatalytiques*, tandis que la portion de ces courbes qui va jusqu'au point d'inflexion s'appelle *période d'auto-accélération.*

Si la transformation de P ne fait pas intervenir les réactifs, on aura :

$$d\,[\mathrm{D}]/dt = k\,[\mathrm{P}]^n$$

et le point d'inflexion situé sur la courbe cinétique pour D (et correspondant à la valeur maximale de la vitesse d'accumulation de D) est atteint simultanément avec la valeur maximale de P (voir fig. 56). Si, au contraire, dans la formation de D intervient un réactif C, on aura :

$$d\,[\mathrm{D}]/dt = k\,[\mathrm{P}]^n\,[\mathrm{C}]$$

et comme [C] est une fonction décroissante du temps, le point d'inflexion sur la courbe cinétique pour D sera atteint un peu plus tôt que la valeur maximale de P (voir fig. 57).

Il faut remarquer que si P disparaît sans que les corps de départ soient mis en jeu, la réaction se déroulera dans le système jusqu'à

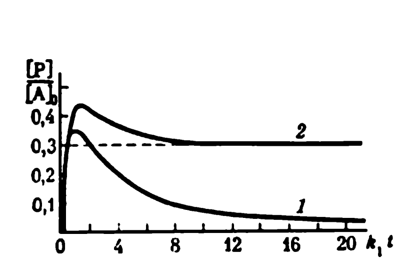


Fig. 58. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de l'intermédiaire P dans une séquence des réactions

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P}$$
$$\mathrm{P} + \mathrm{C} \rightarrow \mathrm{D}$$

pour un rapport stœchiométrique entre P et C (*1*) et pour un manque de C (*2*)

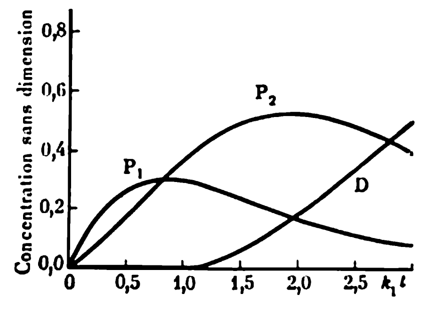


Fig. 59. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation des intermédiaires P_1 et P_2 et du produit final D dans une séquence des réactions

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P}_1 \rightarrow \mathrm{P}_2 \rightarrow \mathrm{D}$$

l'épuisement total de P. Si, au contraire, l'intermédiaire ne disparaît que par suite de l'interaction avec un corps initial C quelconque, le manque éventuel de C à la fin de la réaction aura pour conséquence la présence dans le système d'une quantité de l'intermédiaire non entrée en réaction (fig. 58).

Au fur et à mesure de la multiplication des stades on voit augmenter le nombre de types possibles des courbes cinétiques. Notam-

ment, si les réactions qui se succèdent sont au nombre de trois (ou davantage)

$$A \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow D$$

la courbe cinétique pour le second intermédiaire P_2 possède au début, à la différence de la courbe cinétique pour P_1, une période d'autoaccélération (fig. 59).

Equations des courbes cinétiques pour les réactions consécutives du premier ordre (problème direct)

Dans le cas général, le système d'équations différentielles décrivant la cinétique des réactions consécutives ne se prête qu'à l'intégration numérique. Les expressions analytiques pour l'équation des courbes cinétiques ne peuvent être obtenues que pour l'ensemble des réactions consécutives du premier ordre *.

Pour une séquence de deux réactions du premier ordre

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} D$$

la cinétique du processus est décrite par un système de deux équations différentielles:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [P] \qquad (V.16)$$

Le système d'équations en question doit être intégré pour les conditions initiales: $[A] = [A]_0$, $[P] = 0$, $[D] = 0$ à $t = 0$.

L'intégration de la première équation fournit:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \qquad (V.17)$$

La substitution de (V.17) dans (V.16) transformera cette dernière relation en

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [P]$$

Dans le cas où $k_1 \neq k_2$, l'intégration de l'équation présentée ci-dessus pour les conditions initiales $[P] = 0$ à $t = 0$ donne

$$[P] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (V.18)$$

Il est facile de tirer, à partir de la condition du bilan massique

$$[A] + [P] + [D] = [A]_0$$

* Pour deux réactions consécutives, dont la première est une réaction du deuxième ordre et la seconde, une réaction du premier ordre, la résolution peut s'écrire sous une forme analytique avec utilisation des logarithmes intégraux.

et des relations (V.17) et (V.18), une expression pour le produit de la réaction D :

$$[D] = [A]_0 - \frac{k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

L'équation de la courbe cinétique traduisant la disparition du corps initial A coïncide avec l'équation pour la réaction du premier ordre (V.23).

La courbe cinétique pour P possède un maximum au moment t_{max}, maximum déterminé par l'équation

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=t_{max}} = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t_{max}} - k_1 e^{-k_1 t_{max}}) = 0$$

d'où l'on déduit :

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \qquad (V.19)$$

A ce moment correspond la concentration maximale de l'intermédiaire :

$$[P]_{max} = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(e^{-\frac{k_1 \ln (k_2/k_1)}{k_2 - k_1}} - e^{-\frac{k_2 \ln (k_2/k_1)}{k_2 - k_1}}\right) =$$

$$= \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}}\right] =$$

$$= \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \left[\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_1 - k_2}{k_2 - k_1}} - 1\right] = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1}} \qquad (V.20)$$

Avec l'accroissement du rapport k_2/k_1 à partir de 0 jusqu'à ∞, la valeur de t_{max} se voit diminuer de ∞ à 0, alors que $[P]_{max}$ tombe

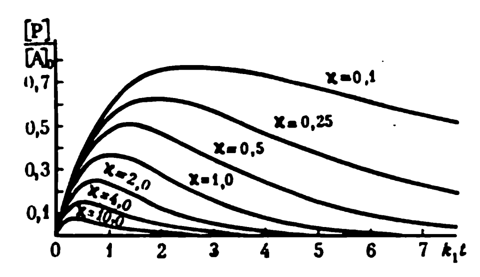


Fig. 60. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de l'intermédiaire P dans deux réactions consécutives du premier ordre pour des rapports différents entre les constantes de vitesse caractérisant la disparition et la formation du corps intermédiaire : $\varkappa = k_2/k_1$

de $[A]_0$ à 0, c.-à-d. que la concentration maximale de l'intermédiaire décroît et, parallèlement, il y a décroissement du temps requis pour que cette concentration soit atteinte. Les figures 60, 61 repré-

sentent les courbes cinétiques pour l'intermédiaire et le produit de la réaction pour diverses valeurs du rapport k_2/k_1. Ces courbes constituent une preuve convaincante qu'avec l'augmentation de k_2/k_1 le point du maximum sur la courbe [P] (t) et le point d'inflexion sur la courbe [D] (t) se voient déplacer vers l'origine des coordonnées.

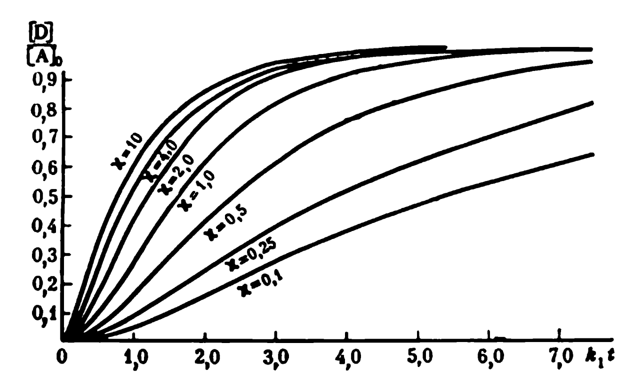


Fig. 61. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation du produit final résultant de deux réactions consécutives du premier ordre pour des rapports différents entre les constantes de vitesse caractérisant la disparition et la formation du corps intermédiaire: $\varkappa = k_2/k_1$

D'une façon analogue, on peut soumettre à l'intégration le système d'équations différentielles pour trois réactions consécutives du premier ordre

$$A \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow D$$

Les équations différentielles pour A et P_1 ainsi que leurs résolutions ne diffèrent en rien de celles qui ont été déjà envisagées, car les vitesses de formation et de disparition des corps A et P_1 ne dépendent pas du sort du produit P_2. L'équation différentielle pour P_2 s'écrit:

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_2[P_1] - k_3[P_2]$$

ou, si l'on recourt à (V.18):

$$\frac{d[P_2]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_2-k_1}[A]_0(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) - k_3[P_2]$$

L'intégration de cette équation linéaire pour les conditions initiales $[P_2] = 0$ à $t = 0$ fournit:

$$[P_2] = k_1k_2[A]_0\left[\frac{e^{-k_1t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)} - \frac{e^{-k_2t}}{(k_2-k_1)(k_3-k_2)} + \frac{e^{-k_3t}}{(k_3-k_1)(k_3-k_2)}\right]$$

On en déduit une relation pour le produit de la réaction, en conformité du bilan massique $[A]_0 = [A] + [P_1] + [P_2] + [D]$:

$$[D] = [A]_0 - \frac{k_2 k_3 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_3 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} - \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_3 t}$$

La figure 59 représente des courbes cinétiques types traduisant l'accumulation de P_1, P_2 et D pour le cas considéré. Comme on voit dans le dessin, à la différence de la courbe cinétique pour le premier intermédiaire, celle pour le second intermédiaire possède une portion d'accélération initiale. Sur la courbe cinétique pour le produit de la réaction D la portion d'accélération initiale est de beaucoup plus prononcée dans le cas de deux intermédiaires que dans le cas d'un seul intermédiaire.

L'allure des courbes cinétiques pour P et D reste inchangée, si la première réaction fournit, en plus de l'intermédiaire, un produit final B. La courbe cinétique pour le produit B est facilement trouvée à partir de la relation $[A] + [B] = [A]_0$, d'où l'on déduit:

$$[B] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Si la réaction se déroule schématiquement comme suit:

$$A \xrightarrow{k_1} P$$

$$P + C \xrightarrow{k_2} D$$

les équations cinétiques seront:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [P][C]$$

et les équations du bilan massique seront:

$$[A] + [P] + [D] = [A]_0$$

$$[C] + [D] = [C]_0$$

d'où l'on tire:

$$[C] = [C]_0 - [A]_0 + [A] + [P]$$

Il découle de la première équation différentielle que

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

En substituant cette dépendance pour [A] dans la seconde équation et en exprimant [C] par les concentrations [A] et [P], on peut mettre la seconde équation sous la forme suivante:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [P] \{[C]_0 - [A]_0 + [A]_0 e^{-k_1 t} + [P]\}$$

Une telle équation différentielle n'est susceptible d'être intégrée que numériquement. En procédant de la sorte, on a notamment obtenu les courbes cinétiques représentées fig. 57 et 58. Il est d'ailleurs à noter que l'on trouve par intégration numérique la courbe cinétique pour P, alors que les équations des courbes cinétiques pour C et D peuvent être déduites à partir des relations ayant trait au bilan massique et signalées plus haut.

Deux réactions irréversibles consécutives du premier ordre (problème inverse)

L'investigation de deux réactions consécutives du premier ordre

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} D$$

est de nature à servir d'illustration quant aux procédés principaux de résolution du problème inverse, c.-à-d. ceux de recherche des constantes pour les vitesses des stades individuels. Il convient de subdiviser ces procédés en deux groupes, selon que la description expérimentale du processus soit complète ou non.

Par description complète on entendra une description où deux concentrations indépendantes des constituants soient déterminées. S'il s'agit d'un système fermé ou d'un réacteur parfaitement agité, on doit trouver pour deux réactions consécutives deux concentrations quelconques parmi les trois concentrations [A], [P] et [D]*, puisque dans un système fermé elles sont liées par la relation

$$[A] + [P] + [D] = [A]_0$$

alors que pour un réacteur parfaitement agité d'un volume V et à une vitesse d'évacuation u du mélange réactionnel, et à condition d'admission dans le système d'un seul corps initial A à une vitesse Δn_A (voir § 7 de ce chapitre)

$$[A] + [P] + [D] = \frac{\Delta n_A}{u} + \left([A]_0 - \frac{\Delta n_A}{u}\right) e^{-\frac{u}{V} t}$$

Le mode le plus simple consiste à trouver k_1 et k_2 à partir d'un système d'équations cinétiques. Par exemple,

$$v_A = -k_1 [A]$$
$$v_P = k_1 [A] - k_2 [P]$$

Si l'on a déterminé les vitesses de la réaction rapportées à deux constituants A et P, en tant que fonctions de la concentration en ces

* En pratique, il importe de savoir laquelle des trois concentrations ne se mesure pas et doit être calculée. Cette circonstance revêt une importance particulière dans le cas où [P] est peu élevé. La quantité [A] + [D] est proche de $[A]_0$, et [P] est obtenu à partir des valeurs de [A], [D], $[A]_0$ comme une faible différence des quantités importantes, ce qui risque de provoquer des erreurs graves.

constituants, on trouve k_1 et k_2 par résolution d'un système d'équations linéaires par rapport aux paramètres recherchés.

Nous avons déjà indiqué maintes fois que la dépendance v ([A], [P]) peut être définie soit en réalisant la réaction dans un réacteur parfaitement agité, soit par différentiation des dépendances [A] (t) et [P] (t).

Pour rechercher k_1 et k_2, on peut également faire appel aux équations des courbes cinétiques.

S'il s'agit de deux réactions irréversibles consécutives, on trouve facilement k_1, étant donné que l'équation de la courbe cinétique pour A ne contient pas de k_2. Dès que l'on connaît k_1, on peut obtenir k_2 à partir de la dépendance [P] (t), avec recours à l'équation (V.18). Pourtant, cela nécessite déjà la résolution d'une équation transcendante. Pour cette raison, lorsqu'on recherche le paramètre k_2, il est pratique de recourir à un artifice spécial qui prévoit l'intégration de la dépendance expérimentale [P] (t) (à l'opposé de la différentiation des dépendances expérimentales, indispensable pour la mise en œuvre des systèmes d'équations cinétiques, l'intégration n'aggrave pas les incertitudes).

Il découle de la condition $d\,[\mathrm{D}]/dt = k_2\,[\mathrm{P}]$ que

$$[\mathrm{D}] = k_2 \int_0^t [\mathrm{P}]\,dt \qquad (\mathrm{V}.21)$$

k_2 est donc trouvé en divisant de [D] par l'intégrale calculée.

Un caractère distinctif majeur de l'équation pour la courbe cinétique consiste en ce que cette équation contient les constantes de vitesse pour tous les stades. C'est ce qui permet de résoudre en principe le problème inverse en disposant d'une description incomplète du processus, c.-à-d. en ne connaissant que la dépendance de la concentration d'un seul constituant vis-à-vis du temps. Ce procédé est tout indiqué dans les cas où l'analyse de la concentration de l'un des constituants est de beaucoup plus simple comparativement aux autres.

S'il s'agit de deux réactions consécutives, on peut utiliser une description incomplète, si l'on détermine la dépendance [D] (t) ou [P] (t), mais non pas [A] (t), car l'équation de la courbe cinétique pour A ne contient pas un des paramètres k_2 recherchés.

Le procédé direct implique la résolution d'un système d'équations transcendantes. Par exemple, si la dépendance [P] (t) est déterminée, k_1 et k_2 sont trouvés à partir de (V.18). Pourtant, cette opération est assez délicate, car l'optimisation des paramètres contenus dans les équations transcendantes nécessite des calculs très embrouillés et ne donne pas la garantie totale que la résolution ainsi obtenue est univoque.

Pour cette raison, il faut chercher, dans la mesure du possible, à inventer des procédés spéciaux fondés sur la mise en œuvre des dérivées ou des intégrales de la dépendance expérimentale, ce qui

permet d'obtenir des relations qui se prêtent à la résolution, par rapport aux paramètres recherchés, d'une façon plus simple.

Le procédé le plus couramment utilisé mais qui n'est applicable qu'à condition d'une haute précision des données expérimentales est la réduction d'un système d'équations différentielles à une seule équation différentielle d'un ordre supérieur.

C'est ainsi que le système d'équations différentielles

$$-\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt} = k_1\,[\mathrm{A}]$$

$$\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt} = k_1\,[\mathrm{A}] - k_2\,[\mathrm{P}]$$

est susceptible d'être réduit, par les procédés classiques pratiqués dans la théorie des équations différentielles ordinaires, à une équation du deuxième ordre. La différentiation de la seconde équation du système par rapport au temps donne:

$$\frac{d^2\,[\mathrm{P}]}{dt^2} = k_1\,\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt} - k_2\,\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt} \qquad (\mathrm{V}.22)$$

Le remplacement de $d\,[\mathrm{A}]/dt$ par $-k_1\,[\mathrm{A}]$ et de $k_1\,[\mathrm{A}]$ par la somme $d\,[\mathrm{P}]/dt + k_2\,[\mathrm{P}]$ met (V.22) sous la forme* :

$$\frac{d^2\,[\mathrm{P}]}{dt^2} + (k_1 + k_2)\,\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt} + k_1 k_2\,[\mathrm{P}] = 0 \qquad (\mathrm{V}.23)$$

Cette équation est linéaire relativement à la combinaison des paramètres k_1 et k_2 recherchés, lesquels peuvent être facilement trouvés, si l'on détermine d'abord la dérivée première et la dérivée seconde de la dépendance [P] (t). Toutefois, l'utilisation, pour le calcul des constantes de vitesse, de la dérivée première et, *a fortiori*, de la dérivée seconde n'est possible qu'à condition d'une précision très haute des données expérimentales.

On peut éviter la mise en œuvre des dérivées dans le cas considéré, si l'on intègre deux fois l'équation (V.23) par rapport au temps à partir de 0 jusqu'à t, en tenant compte que pour $t = 0$, $d\,[\mathrm{P}]/dt = k_1\,[\mathrm{A}]_0$:

$$[\mathrm{P}] - k_1\,[\mathrm{A}]_0 t + (k_1 + k_2) \int_0^t [\mathrm{P}]\,dt + k_1 k_2 \int_0^t \left(\int_0^t [\mathrm{P}]\,dt \right) dt = 0$$

Ayant calculé les intégrales pour divers moments, il est facile de trouver k_1, $k_1 k_2$, ainsi que $k_1 + k_2$, et par là même k_2.

Si la fonction [P] (t) est déterminée dans tout l'intervalle allant de 0 à ∞, le problème se voit notablement simplifier.

---

* Dans le cas considéré, du fait de la symétrie de l'équation par rapport à la permutation de k_1 et k_2, il est nécessaire de contrôler ensuite, par vérification directe, laquelle des valeurs trouvées se rapporte au premier et laquelle au deuxième stade.

Dans ce cas, conformément à (V.21),

$$k_2 \int_0^\infty [P](t)\,dt = [D]_\infty = [A]_0$$

et, partant, k_2 est facilement trouvé. Si l'on connaît k_2, on peut déterminer la valeur de [D] pour un moment choisi arbitrairement :

$$[D] = k_2 \int_0^t [P](t)\,dt$$

pour trouver ensuite [A] correspondant à divers moments, en partant de la relation du bilan massique :

$$[A] = [A_0] - [P] - k_2 \int_0^t [P](t)\,dt$$

A partir de la dépendance [A] (t) on détermine k_1.

Enfin, dans certains cas, un procédé convenable de recherche des paramètres cinétiques consiste à mettre à profit les coordonnées de certains points caractéristiques sur les courbes cinétiques. S'il s'agit de deux réactions consécutives, un tel point peut être par exemple celui du maximum sur la courbe cinétique pour l'intermédiaire. Selon (V.20), la concentration maximale de P ne dépend que du rapport entre les constantes de vitesse k_2/k_1, d'où l'on déduit que ce dernier rapport peut être déterminé à partir de l'ordonnée du point du maximum. Cela fait, on peut trouver à partir de l'abscisse du point du maximum (le temps requis pour que la concentration maximale soit atteinte), suivant (V.19), k_2/k_1 étant déjà connu, la différence $k_2 - k_1$ et par là même k_2 et k_1.

§ 3. Réactions parallèles et consécutives-parallèles

Les réactions sont appelées *parallèles*, si chacune d'elles met en jeu au moins un corps initial commun.

En pratique, on observe le plus souvent trois types de réactions parallèles.

1. Le corps A se décompose simultanément suivant deux directions :

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} D_1 \\ A &\xrightarrow{k_2} D_2 \end{aligned} \qquad (V.24)$$

2. Le corps A est stable tel quel et n'est dépensé que dans les réactions avec deux ou plusieurs autres réactifs :

$$A + B_1 \xrightarrow{k_1} C_1$$

$$A + B_2 \xrightarrow{k_2} C_2 \qquad (V.25)$$

3. Le corps A est fragile et, tout en réagissant avec un ou plusieurs autres corps de départ, il disparaît simultanément par transformation spontanée:

$$A \xrightarrow{k_1} D$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} C \qquad (V.26)$$

Les réactions sont appelées *consécutives-parallèles*, si l'un des corps initiaux intervient aussi bien dans les réactions de formation que dans celles de consommation des intermédiaires. La nitration et l'halogénation successives en sont, parmi d'autres, des exemples typiques. C'est ainsi que lorsqu'on fait réagir le mélange nitrant (un mélange des acides nitrique et sulfurique) sur le toluène, on assiste à une substitution successive des nitryles aux atomes d'hydrogène avec formation du mono, di et trinitrotoluène.

Le schéma type d'une réaction consécutive-parallèle est le suivant:

$$\begin{array}{c} A + B \xrightarrow{k_0} P_1 \\ P_1 + B \xrightarrow{k_1} P_2 \\ \cdots\cdots \\ P_i + B \xrightarrow{k_i} P_{i+1} \\ \cdots\cdots \\ P_{n-1} + B \xrightarrow{k_{n-1}} D \end{array} \qquad (V.27)$$

Nous envisagerons ci-dessous les équations des courbes cinétiques et la résolution du problème inverse qu'est la recherche des constantes de vitesse pour les stades élémentaires distincts du processus, à l'exemple de certains types de réactions parallèles et consécutives-parallèles.

Equations des courbes cinétiques pour les réactions parallèles et consécutives-parallèles (problème direct)

S'il s'agit d'une réaction parallèle s'effectuant suivant le schéma (V.24), l'équation différentielle pour A

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A]$$

aura le même aspect que l'équation de la réaction du premier ordre. L'intégration de cette équation, pour les conditions initiales $[A] = [A]_0$ à $t = 0$ la met sous une forme analogue à (IV.23):

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (V.28)$$

L'équation différentielle pour D_1, compte tenu de (V.28), sera:

$$\frac{d[D_1]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

L'intégration de cette équation, pour les conditions initiales $t = 0$, $[D_1] = 0$, fournira:

$$[D_1] = \frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2}(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \text{(V.29)}$$

D'une façon analogue, on aura pour le second produit:

$$[D_2] = \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2}(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \text{(V.30)}$$

Il ressort de (V.29) et (V.30) que pour une réaction se déroulant suivant le schéma (V.24), le rapport entre les concentrations des produits de la réaction $[D_1]$ et $[D_2]$ est à tout moment constant et égal à k_1/k_2, alors que la proportion de D_1 dans les produits finals est déterminée par la valeur de $k_1/(k_1 + k_2)$.

Dans le cas où le réactif A réagit avec deux autres réactifs B_1 et B_2 suivant le schéma (V.25), on peut écrire deux équations différentielles:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d[B_1]}{dt} &= k_1[A][B_1] \\ -\frac{d[B_2]}{dt} &= k_2[A][B_2] \end{aligned}\right\} \quad \text{(V.31)}$$

ainsi que trois équations du bilan massique:

$$[A]_0 - [A] = [B_1]_0 - [B_1] + [B_2]_0 - [B_2] \quad \text{(V.32)}$$

$$[C_1] = [B_1]_0 - [B_1] \quad \text{(V.33)}$$

$$[C_2] = [B_2]_0 - [B_2] \quad \text{(V.34)}$$

La division de la seconde équation du système (V.31) par la première fournit une nouvelle équation différentielle

$$\frac{d[B_2]}{d[B_1]} = \frac{k_2}{k_1}\frac{[B_2]}{[B_1]} \quad \text{(V.35)}$$

qui se prête facilement à l'intégration. C'est ce qui donne, pour les conditions initiales $[B_2] = [B_2]_0$, si $[B_1] = [B_1]_0$,

$$\frac{[B_2]}{[B_2]_0} = \left(\frac{[B_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_2/k_1} \quad \text{(V.36)}$$

Cette relation permet de traduire la concentration $[B_2]$ par la concentration $[B_1]$. En partant des équations (V.33), (V.34) et (V.36), on peut obtenir une relation analogue pour les produits de la réaction:

$$[C_2] = [B_2]_0\left\{1 - \left(1 - \frac{[C_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_2/k_1}\right\} \quad \text{(V.37)}$$

Les équations (V.32) et (V.36) permettent de présenter [A] comme une fonction de $[B_1]$:

$$[A]=[A]_0-[B_1]_0-[B_2]_0+[B_1]+[B_2]_0\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_2/k_1} \qquad (V.38)$$

La substitution de l'expression ainsi obtenue dans la première équation du système (V.31) transformera cette équation en

$$-\frac{d[B_1]}{dt}=k_1[B_1]\left\{[A]_0-[B_1]_0-[B_2]_0+[B_1]+[B_2]_0\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_2/k_1}\right\}$$

Les variables figurant dans cette équation sont séparables, et elle peut être intégrée. Etant donné que, dans le cas général, l'intégrale ne peut être prise en fonctions élémentaires, la solution s'écrira sous forme d'une intégrale définie (intégrale de Riemann) à limite inférieure variable:

$$k_1t=\int_{[B_1]}^{[B_1]_0}\frac{du}{u\,([A]_0-[B_1]_0-[B_2]_0+u+[B_2]_0\,[B_1]_0^{-k_2/k_1}u^{k_2/k_1})} \qquad (V.39)$$

(u étant la variable par rapport à laquelle on opère l'intégration). L'intégrale est une fonction de la variable $[B_1]$, ainsi que des paramètres $[A]_0$, $[B_1]_0$, $[B_2]_0$ et k_2/k_1.

Cette relation représente l'équation de la courbe cinétique pour le corps initial B_1 sous une forme résolue relativement à t. Si l'on connaît $[B_1]$ en tant que fonction de t, on peut trouver les concentrations des autres constituants [A], $[B_2]$, $[C_1]$, $[C_2]$ en tant que fonctions du temps, c.-à-d. calculer les équations des courbes cinétiques pour ces substances à partir des relations (V.32), (V.33), (V.34) et (V.36).

D'une façon analogue, on intègre le système d'équations différentielles, s'il s'agit d'un grand nombre de réactions parallèles:

$$A+B_i\rightarrow C_i \quad (i=1,\,2,\,\ldots,\,n)$$

Dans ce cas, le système primitif d'équations différentielles contient n équations du type

$$-\frac{d[B_i]}{dt}=k_i[A][B_i] \qquad (V.40)$$

La division de ces équations par la première d'entre elles fournit un système constitué de $(n-1)$ équations:

$$\frac{d[B_i]}{d[B_1]}=\frac{k_i}{k_1}\,\frac{[B_i]}{[B_1]} \quad (i=2,\,3,\,\ldots,\,n) \qquad (V.41)$$

Chacune de ces équations est susceptible d'être intégrée indépendamment des autres:

$$[B_i]=[B_i]_0\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_i/k_1} \qquad (V.42)$$

La relation du bilan massique pour le corps A prend en l'occurrence l'aspect

$$[A]_0-[A]=\sum_{i=1}^{n}([B_i]_0-[B_i]) \qquad (V.43)$$

Si l'on exprime dans cette relation tous les $[B_i]$ par $[B_1]$ à l'aide de (V.42), on pourra présenter [A] en tant que fonction de $[B_1]$:

$$[A]=[A_0]-\sum_{i=1}^{n}[B_i]_0+[B_1]+\sum_{i=2}^{n}[B_i]_0\left(\frac{[B_1]}{[B_1]_0}\right)^{k_i/k_1} \qquad (V.44)$$

D'une façon analogue, on peut traduire [A] par la concentration de n'importe quel des réactifs $[B_j]$:

$$[A]=[A]_0-\sum_{i=1}^{n}[B_i]_0+[B_j]+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}[B_i]_0\left(\frac{[B_j]}{[B_j]_0}\right)^{k_i/k_j} \qquad (V.45)$$

En substituant cette expression dans l'équation pour $d[B_j]/dt$, on peut transformer cette dernière en une équation différentielle contenant une seule fonction inconnue $[B_j]$:

$$-\frac{d[B_j]}{dt}=k_j[B_j]\left\{[A]_0-\sum_{i=1}^{n}[B_i]_0+[B_j]+\right.$$

$$\left.+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}[B_i]_0\left(\frac{[B_j]}{[B_j]_0}\right)^{k_i/k_j}\right\} \qquad (V.46)$$

et dont la résolution s'écrit sous forme d'une intégrale définie:

$$k_jt=\int_{[B_j]}^{[B_j]_0}\frac{du}{u\left([A]_0-\sum_{i=1}^{n}[B_i]_0+u+\sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{n}[B_i]_0[B_j]_0^{-k_i/k_j}u^{k_i/k_j}\right)} \qquad (V.47)$$

Si la réaction s'effectue suivant le schéma (V.26), c.-à-d. que le corps initial A, tout en réagissant avec le second corps initial B, se voit dépenser parallèlement par transformation spontanée, les équations différentielles traduisant la disparition des constituants A et B dans le système s'écriront comme suit:

$$\begin{aligned}-\frac{d[B]}{dt}&=k_2[A][B]\\ -\frac{d[A]}{dt}&=k_1[A]+k_2[A][B]\end{aligned} \qquad (V.48)$$

La division de la seconde équation par la première fournit:

$$\frac{d[A]}{d[B]}=1+\frac{k_1}{k_2[B]}$$

L'intégration de cette équation pour les conditions initiales $[A] = [A]_0$, $[B] = [B]_0$ aboutit à l'expression

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B]_0}{[B]} \qquad (V.49)$$

permettant de traduire la concentration [A] par [B].

La substitution de cette expression dans la première équation du système (V.48) permet d'exclure [A]:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B] \left([A]_0 - [B]_0 + [B] - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B]_0}{[B]} \right)$$

La résolution de cette dernière équation représente alors une intégrale définie:

$$k_2 t = \int_{[B]}^{[B]_0} \frac{du}{u \left([A]_0 - [B]_0 + u - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B]_0}{u} \right)} \qquad (V.50)$$

Cette expression n'est autre que l'équation de la courbe cinétique traduisant la disparition de B, présentée sous une forme résolue par rapport à t. Les autres courbes cinétiques peuvent être calculées à partir de cette équation avec recours à (V.49) et aux relations du bilan massique:

$$[A]_0 - [A] = [C] + [D] \qquad (V.51)$$

$$[C] = [B]_0 - [B] \qquad (V.52)$$

Il convient de remarquer que le schéma (V.26) représente un cas particulier du schéma (V.25), ce dernier se substituant au premier en l'absence du corps B_1 ou à constance de concentration de celui-ci (par exemple, lorsqu'elle est très grande comparativement à [A]). Dans ce dernier cas, B_1 rentre tout simplement dans la constante apparente $(k_1)_{\text{appar}}$.

Comme il ressort de ce qui vient d'être exposé, la méthode générale adoptée pour la résolution d'un système d'équations du type (V.40) ou (V.48) consiste à diviser toutes les équations du système par l'une d'elles et à intégrer chacune des équations obtenues. La concentration instantanée du constituant initial commun à toutes les réactions peut être alors exprimée par les concentrations primitives et instantanées d'autres constituants de départ quelconques, avec recours aux relations des bilans massiques, pour être ainsi exclue des équations du système originel.

Utilisant des modes de détermination similaires, on peut trouver les équations des courbes cinétiques pour les constituants des réactions consécutives-parallèles, décrites par le schéma (V.27).

Dans le schéma (V.27), à n réactions correspondent n équations différentielles à indépendance linéaire :

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=k_0[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{P}_1]}{dt}=k_0[\mathrm{A}][\mathrm{B}]-k_1[\mathrm{P}_1][\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{P}_2]}{dt}=k_1[\mathrm{P}_1][\mathrm{B}]-k_2[\mathrm{P}_2][\mathrm{B}] \qquad \text{(V.53)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{d[\mathrm{P}_{n-1}]}{dt}=k_{n-2}[\mathrm{P}_{n-2}][\mathrm{B}]-k_{n-1}[\mathrm{P}_{n-1}][\mathrm{B}]$$

Si le corps B est engagé en excès ou que sa concentration soit maintenue constante, le système d'équations en question se voit transformer en un système d'équations différentielles pour les réactions consécutives du premier ordre.

Etant donné qu'une molécule P_1 requiert la mise en jeu d'une molécule B, une molécule P_2 en exige deux, et ainsi de suite, et qu'une molécule D nécessite la disparition de n molécules B, on aura :

$$[\mathrm{B}]_0-[\mathrm{B}]=[\mathrm{P}_1]+2[\mathrm{P}_2]+\ldots+(n-1)[\mathrm{P}_{n-1}]+n[\mathrm{D}] \qquad \text{(V.54)}$$

En même temps, pour chaque molécule P_i et pour chaque molécule D on voit disparaître une molécule A. Par conséquent,

$$[\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]=[\mathrm{P}_1]+[\mathrm{P}_2]+\ldots+[\mathrm{P}_{n-1}]+[\mathrm{D}]$$

Ces relations permettent d'exprimer les concentrations [B] et [D] par les concentrations [A] et $[\mathrm{P}_i]$:

$$[\mathrm{D}]=[\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]-\sum_{i=1}^{n-1}[\mathrm{P}_i] \qquad \text{(V.55)}$$

$$[\mathrm{B}]=[\mathrm{B}]_0-n[\mathrm{A}]_0+n[\mathrm{A}]+(n-1)[\mathrm{P}_1]+(n-2)[\mathrm{P}_2]+\ldots+[\mathrm{P}_{n-1}] \qquad \text{(V.56)}$$

La division de toutes les équations du système (V.53) par la première (pour $d[\mathrm{A}]/dt$) donne :

$$\frac{d[\mathrm{P}_1]}{d[\mathrm{A}]}=-1+\frac{k_1}{k_0}\frac{[\mathrm{P}_1]}{[\mathrm{A}]} \qquad \text{(V.57)}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}_{i+1}]}{d[\mathrm{A}]}=-\frac{k_i}{k_0}\frac{[\mathrm{P}_i]}{[\mathrm{A}]}+\frac{k_{i+1}}{k_0}\frac{[\mathrm{P}_{i+1}]}{[\mathrm{A}]} \quad (i=1,\ \ldots,\ n-1) \qquad \text{(V.58)}$$

L'équation (V.57) peut être intégrée pour les conditions initiales $[\mathrm{P}_1]=0$, si $[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_0$, ce qui fournit :

$$[\mathrm{P}_1]=\frac{[\mathrm{A}]_0}{\frac{k_1}{k_0}-1}\left\{\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}_0]}-\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\right)^{k_1/k_0}\right\} \qquad \text{(V.59)}$$

Chacune des équations (V.58) permet, puisque l'on connaît $[P_i]$ en tant que fonction de [A], de trouver $[P_{i+1}]$ en tant que fonction de [A]. En effet, supposons que $[P_i] = f_i([A])$. On a alors, conformément à (V.58),

$$\frac{d[P_{i+1}]}{d[A]} = -\frac{k_i}{k_0}\frac{f_i([A])}{[A]} + \frac{k_{i+1}}{k_0}\frac{[P_{i+1}]}{[A]}$$

Cette expression n'est autre que l'équation différentielle linéaire pour $[P_{i+1}]$, dont la solution générale sera:

$$[P_{i+1}] = [A]^{\frac{k_{i+1}}{k_0}}\left\{\text{const} + \frac{k_i}{k_0}\int_{[A]}^{[A]_0} u^{-\left(\frac{k_{i+1}}{k_0}+1\right)} f_i(u)\,du\right\}$$

Etant donné que $[P_{i+1}] = 0$ pour $[A] = [A]_0$, la constante d'intégration (const) est nulle et l'expression pour $[P_{i+1}]$ en tant que fonction de [A] revêt l'aspect

$$[P_{i+1}] = f_{i+1}([A]) = \frac{k_i}{k_0}[A]^{\frac{k_{i+1}}{k_0}}\int_{[A]}^{[A]_0} u^{-\left(\frac{k_{i+1}}{k_0}+1\right)} f_i(u)\,du \quad \text{(V.60)}$$

Ainsi, pour la seconde substance intermédiaire, en prenant en considération que, conformément à (V.59),

$$f_1([A]) = \frac{[A]_0}{\frac{k_1}{k_0}-1}\left\{\frac{[A]}{[A_0]} - \left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{k_1/k_0}\right\}$$

on obtiendra la relation suivante:

$$[P_2] = f_2([A] = \frac{k_1}{k_0}\frac{[A]^{k_2/k_0}[A]_0}{\frac{k_1}{k_0}-1}\int_{[A]}^{[A]_0} u^{-\left(\frac{k_2}{k_0}+1\right)}\left[\frac{u}{[A]_0} - \left(\frac{u}{[A]_0}\right)^{\frac{k_1}{k_0}}\right]du =$$

$$= \frac{[A]_0[A]^{\frac{k_2}{k_0}}}{1-\frac{k_0}{k_1}}\left([A]_0^{-1}\int_{[A]}^{[A]_0} u^{-\frac{k_2}{k_0}}du - [A]_0^{-\frac{k_1}{k_0}}\int_{[A]}^{[A]_0} u^{\frac{k_1}{k_0}-\frac{k_2}{k_0}-1}du\right) =$$

$$= \frac{[A]_0\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k_2}{k_0}}k_0k_1}{k_1-k_0}\left\{\frac{1-\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{1-\frac{k_2}{k_0}}}{k_0-k_2} - \frac{1-\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k_1}{k_0}-\frac{k_2}{k_0}}}{k_1-k_2}\right\} =$$

$$= k_0k_1[A]_0\left\{\frac{\frac{[A]}{[A]_0}}{(k_1-k_0)(k_2-k_0)} + \frac{\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{k_1/k_0}}{(k_1-k_0)(k_1-k_2)} + \frac{\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{k_2/k_0}}{(k_2-k_0)(k_2-k_1)}\right\}$$

(V.61)

L'expression qui en résulte représente l'équation de la courbe cinétique pour l'intermédiaire P_2. D'une façon analogue, par intégration des équations (V.53) avec recours à la relation du bilan massi-

que (V.56) on trouve les équations des courbes cinétiques pour les autres constituants des réactions (V.27).

Tous les $[P_i]$ pouvant être présentés comme étant des fonctions de [A], on conçoit que [B] est lui aussi susceptible d'être exprimé par [A]:

$$[B] = \varphi([A])$$

Cette fonction se rapporte normalement à une espèce complexe. La substitution de celle-ci dans la première équation du système (V.53) conduit à une équation contenant des variables séparables

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 [A] \varphi([A]) \tag{V.62}$$

cette équation prenant, à la suite de l'intégration, l'aspect suivant:

$$t = \frac{1}{k_0} \int\limits_{[A]}^{[A]_0} \frac{d[A]}{[A] \varphi([A])} \tag{V.63}$$

La fonction $\varphi([A])$ est tributaire des valeurs des paramètres k_1/k_0, k_2/k_0, etc., mais ne dépend pas des valeurs absolues des constantes de vitesse. Pour cette raison, si tous les k_i/k_0 sont connus, l'intégrale figurant dans le deuxième membre de l'équation (V.63) peut être calculée.

C'est ainsi que pour le cas le plus simple où $n = 2$ (deux réactions consécutives-parallèles), la relation (V.56) s'écrira:

$$[B]_0 - [B] = 2([A]_0 - [A]) - [P_1] \tag{V.64}$$

Alors, compte tenu de (V.59),

$$\varphi([A]) = [B] = [B]_0 - 2[A]_0 + 2[A] + \frac{[A]_0}{\frac{k_1}{k_0} - 1} \left[\frac{[A]}{[A]_0} - \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{\frac{k_1}{k_0}} \right]$$

ce qui conduit à l'équation de la courbe cinétique pour le constituant A, résolue par rapport à t:

$$t = \frac{1}{k_0 [B]_0} \int\limits_{[A]}^{[A]_0} \frac{du}{u \left\{ 1 - \frac{2[A]_0}{[B]_0} + \frac{2u}{[B]_0} + \frac{[A]_0}{[B]_0 \left(\frac{k_1}{k_0} - 1 \right)} \left[\frac{u}{[A]_0} - \left(\frac{u}{[A]_0} \right)^{\frac{k_1}{k_0}} \right] \right\}} \tag{V.65}$$

Dès que l'on connaît la dépendance [A] (t) représentée sous une forme implicite par ladite équation, on peut calculer, à partir de (V.60), les courbes cinétiques pour les produits finals, et à partir de (V.56), celle traduisant la disparition du constituant B. Enfin, la courbe cinétique caractérisant l'accumulation de D peut être cal-

culée d'après les courbes cinétiques pour les constituants A et P_i avec recours à la relation (V.55).

Dans le cas considéré, on a supposé que B ne disparaît que par suite de la réaction avec A ou avec les intermédiaires. Des cas peuvent pourtant se présenter où B est une particule instable (notamment un radical libre) qui, tout en réagissant avec les molécules saturées A et P_i, est susceptible d'être engagée simultanément dans une réaction du premier ordre (dont le type est la perte des radicaux libres à la paroi du vase réactionnel) ou dans une réaction du deuxième ordre (recombinaison des radicaux libres).

Le système d'équations différentielles (V.53) n'en subit aucune modification. Aussi les relations (V.59) à (V.61) qui en découlent et qui relient entre elles les concentrations [A] et $[P_i]$ ne varient-elles pas non plus. Toutefois, étant donné que l'on voit apparaître une voie de dépense de B indépendante par rapport à la succession principale des réactions (V.27), les relations (V.54) et, partant, (V.56) cessent d'être valables. La concentration en B ne peut être trouvée qu'à partir de l'équation différentielle traduisant la disparition de B:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_0[A][B] + \sum_{i=1}^{n-1} k_i[P_i][B] + k'[B] + k''[B]^2 \quad (V.66)$$

laquelle vient compléter le système d'équations différentielles (V.53). La division de (V.66) par la première équation du système (V.53) fournit:

$$\frac{d[B]}{d[A]} = 1 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_i}{k_0}\frac{[P_i]}{[A]} + \frac{k'}{k_0}\frac{1}{[A]} + \frac{k''}{k_0}\frac{[B]}{[A]} \quad (V.67)$$

Tous les $[P_i]$ pouvant être exprimés en tant que fonctions de [A] à l'aide des relations (V.59) et (V.60), cette équation se prête à l'intégration. Pour $k'' = 0$ (c.-à-d. dans le cas où le corps B n'est dépensé que dans une réaction secondaire du premier ordre, dont le type est la perte des radicaux libres de B uniquement à la paroi), l'intégration donne:

$$[B]_0 - [B] = [A]_0 - [A] + \frac{k'}{k_0}\ln\frac{[A]_0}{[A]} + \sum_{i=1}^{n-1}\frac{k_i}{k_0}\int_{[A]}^{[A]_0}\frac{f_i(u)}{u}\,du \quad (V.68)$$

Au cas où $k'' \neq 0$, l'expression (V.67) représente une équation linéaire non homogène dont la solution générale sera:

$$[B] = \left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k''}{k_0}} \left\{\text{const} - \int_{[A]}^{[A]_0}\left(\frac{u}{[A]_0}\right)^{-\frac{k''}{k_0}} \times \right.$$

$$\left. \times \left(1 + \sum_{i=1}^{n-1}\frac{k_i}{k_0}\frac{f_i(u)}{u} + \frac{k'}{k_0}\frac{1}{u}\right)du\right\}$$

pour $[A] = [A]_0$ $[B] = [B]_0$. En conséquence, la constante d'intégration const $= [B]_0$. La solution définitive s'écrit :

$$[B] = [B]_0 \left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k''}{k_0}} - \left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k''}{k_0}} \int_{[A]}^{[A]_0} \left(\frac{u}{[A]_0}\right)^{-\frac{k''}{k_0}} \times$$

$$\times \left(1 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_i}{k_0} \frac{f_i(u)}{u} + \frac{k'}{k_0} \frac{1}{u}\right) du$$

ou bien, à la suite de l'intégration et la réduction des termes semblables,

$$[B] = -\frac{k'}{k''} + \frac{[A]}{1 - \frac{k''}{k_0}} + \left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k''}{k_0}} \left([B]_0 + \frac{k'}{k''} - \frac{[A]_0}{1 - \frac{k''}{k_0}}\right) -$$

$$- [A]^{\frac{k''}{k_0}} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_i}{k_0} \int_{[A]}^{[A]_0} u^{-\left(\frac{k''}{k_0} + 1\right)} f_i(u)\, du \qquad \text{(V.69)}$$

On peut substituer dans (V.62) la fonction $[B] = \varphi([A])$ déduite à partir des relations (V.68) et (V.69), pour obtenir, par intégration, l'équation de la courbe cinétique sous forme de (V.63).

Réactions parallèles et consécutives-parallèles du premier et du deuxième ordre (problème inverse)

On y étudie les méthodes de résolution du problème inverse, c.-à-d. celles de recherche des constantes de vitesse pour les stades distincts des réactions parallèles (schémas V.24 et V.26) et des réactions consécutives-parallèles (schéma V.27).

S'il s'agit des réactions parallèles se déroulant suivant le schéma (V.25), la résolution du problème inverse revient à la résolution du problème inverse pour la seule réaction du deuxième ordre, étant donné que les constantes de vitesse k_1 et k_2 peuvent être toujours déterminées par voie expérimentale en engageant séparément en réaction les constituants B_1 et B_2.

Le procédé le plus direct pour déterminer les constantes de vitesse consiste à résoudre un système d'équations cinétiques, du type de (V.48) par exemple

$$v_A = -k_1[A] - k_2[A][B]$$

$$v_B = -k_2[A][B]$$

ces équations étant linéaires par rapport aux paramètres recherchés, par analogie avec la résolution du problème inverse pour les réactions consécutives (chapitre V, § 2). Les vitesses v_A, v_B rapportées aux constituants distincts sont trouvées soit par différentiation des

dépendances [A] (t), [B] (t) dans le cas où les réactions s'effectuent dans un système fermé, soit à partir des concentrations stationnaires des constituants, s'il s'agit d'un réacteur parfaitement agité. Le procédé en question implique toutefois une description expérimentale complète du processus.

En vue de résoudre le problème inverse, on peut également faire appel aux équations des courbes cinétiques. Comme il sera montré dans ce qui suit, dans ce cas le choix de la méthode pour résoudre le problème inverse dépend sensiblement de la description du système, qui peut être complète ou non, c.-à-d. que le choix de la méthode est dicté par le nombre des constituants dont on détermine la concentration dans l'expérience, ces constituants devant être exactement connus.

S'il s'agit d'une description incomplète, le procédé de résolution du problème inverse pour les réactions parallèles se déroulant suivant les schémas (V.24) et (V.26) sera composé de deux étapes.

La première étape consiste à trouver le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 en partant du rapport entre les constituants de la réaction à la limite (c.-à-d. lorsque l'un des corps de départ est entièrement dépensé). La seconde étape consiste à trouver une des constantes de vitesse élémentaires d'après l'équation de la courbe cinétique pour le produit de la réaction ou pour l'un des corps initiaux et en se fondant sur le rapport k_1/k_2 connu. Ainsi, pour pouvoir déterminer les constantes de vitesse dans un processus se déroulant suivant le schéma (V.24), il suffit de mesurer soit la cinétique propre à l'accumulation de l'un des produits de la réaction, soit la cinétique de la disparition du corps initial et doser les constituants du mélange final.

Dans le premier cas, on peut calculer à partir de la limite de la réaction le rapport des constantes k_1/k_2, en se servant des relations (V.29) et (V.30). En effet, la division de (V.29) par (V.30) pour tout moment, y compris pour $t = \infty$, fournit:

$$\frac{[D_1]}{[D_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Etant donné que pour la réaction décrite par le schéma (V.24) $[A] + [D_1] + [D_2] = [A]_0$ et $[A]_\infty = 0$, on a:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D_1]_\infty}{[A]_0 - [D_1]_\infty}$$

En connaissant k_1/k_2, on peut calculer, d'après l'équation de la courbe cinétique pour D_1 (V.29), la valeur de k_1 et partant de k_2.

Si la description du système est incomplète et que l'on ne connaisse que la dépendance [A] (t), on ne pourra déterminer à partir des données cinétiques que la somme des constantes de vitesse $k_1 + k_2$. Si, au contraire, on ne soumet à l'analyse qu'un seul des produits, par exemple D_1, de sorte que l'on connaît la dépendance $[D_1]$ (t)

y compris la valeur de $[D_1]_\infty$, on pourra calculer k_1/k_2, à condition que la concentration initiale $[A]_0$ soit connue, pour trouver ensuite $k_1 + k_2$, avec recours à (V.29) et à partir de la relation

$$k_1 + k_2 = -\frac{1}{t} \ln \left[1 - \frac{[D_1]}{[A]_0} (1 + k_1/k_2) \right]$$

Si dans le système interviennent deux processus parallèles décrits par le schéma (V.26) et que la réalisation de la réaction entre les corps A et B soit impossible en l'absence d'une transformation parallèle de A par le mécanisme du premier ordre, on se trouvera dans l'obligation de déduire la valeur de k_2 à partir des données relatives à la cinétique des réactions parallèles.

Si la réaction est décrite d'une façon complète par les données expérimentales, c.-à-d. que les concentrations de deux constituants indépendants sont déterminées (deux constituants quelconques parmi A, B ou C et D), mais que les courbes cinétiques obtenues ne permettent pas de calculer les vitesses avec une précision suffisante, il est permis de recourir à la relation qui s'obtient par intégration de l'équation différentielle pour B du système (V.48) :

$$\ln \frac{[B]_0}{[B]} = k_2 \int_0^t [A]\, dt \qquad \text{(V.70)}$$

k_1 est déterminé de la manière la plus convenable quand on le fait séparément, dans une expérience effectuée en l'absence de B.

Lorsque la description de la réaction est incomplète, le choix de la méthode pour définir les constantes k_1 et k_2 dépend du choix du constituant de la réaction, pour lequel on détermine la concentration.

Deux variantes principales peuvent alors être envisagées.

1. On détermine dans l'expérience la dépendance $[B]\,(t)$ ou bien, ce qui revient au même, $[C]\,(t)$. Dans ce cas il est utile de laisser la réaction se dérouler à fond, c.-à-d. jusqu'à la disparition totale de A.

La relation (V.49) se voit alors transformer en

$$[A]_0 = [B]_0 - [B]_\infty + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B]_0}{[B]_\infty} \qquad \text{(V.71)}$$

Après avoir déterminé la concentration limite de B, il est facile de trouver à partir de (V.71) le rapport des constantes k_1/k_2. Dès que l'on connaît k_1/k_2, on peut obtenir k_2 en calculant la valeur de l'intégrale figurant dans le deuxième membre de (V.50) pour diverses valeurs de [B] répondant aux moments déterminés. La valeur de k_1 est calculée d'après k_2/k_1 et k_2 connus.

Exemple. La réaction du β-(4-morpholinyl)éthylcyclohexylcarbodiimide (A) avec la carbobenzoxyglycine (B), opérée dans un mélange dioxanne + + eau (1 : 1) conduit à la N-acylurée correspondante (C).

$$R{-}N{=}C{=}N{-}R' + C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}NH{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow$$

(A) (B)

$$\longrightarrow R{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}\overset{\overset{R'}{|}}{N}{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}CH_2{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}O{-}CH_2{-}C_6H_5$$

(C)

où R et R′ sont respectivement:

$$O\!\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle\overset{+}{N}\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_2{-}CH_2{-}\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\right\rangle CH{-}$$

Parallèlement, A se voit hydrater avec formation d'un dérivé de l'urée (D):

$$R{-}N{=}C{=}N{-}R' + H_2O \rightarrow R{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}{-}NH{-}R'$$

(A) (D)

Ces transformations intervenant en présence d'un grand excès d'eau, la seconde réaction peut être considérée comme une réaction du premier ordre, d'où il s'ensuit que le processus global sera décrit par le schéma (V.26).

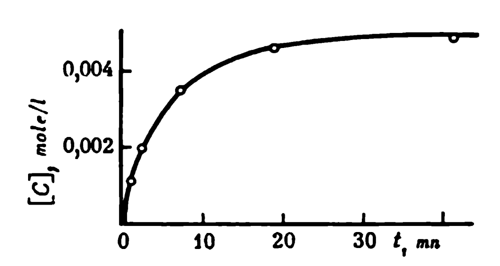


Fig. 62. Courbe cinétique traduisant l'accumulation de la N-carbobenzoxy-aminoacylurée (C) résultant de la réaction entre le β-(4-morpholinyl)éthylcyclohexycarbodiimide et la carbobenzoxyglycine, effectuée à 40 °C dans une solution aqua-dioxannique (1 : 1) (selon Knorre et Choubina)

La figure 62 représente la courbe cinétique traduisant l'accumulation de C à 40 °C, pour les concentrations initiales $[A]_0 = [B]_0 = 0{,}01$ mole/l.

Vers la fin de la réaction il se forme 0,0050 mole/l de produit C. La totalité du carbodiimide se voit disparaître vers la fin de la réaction, de sorte que, pour un t suffisamment grand, les concentrations $[A] = 0$, $[C]_\infty = 0{,}0050$ mole/l.

Il ressort de (V.51) qu'en l'occurrence $[B]_\infty = 0{,}01-0{,}0050 = 0{,}0050$ mole/l, d'où l'on déduit, suivant la formule (V.71),

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{[A]_0-[B]_0+[B]_\infty}{\ln\frac{[B]_0}{[B]_\infty}}=\frac{0{,}0050}{\ln\frac{0{,}01}{0{,}0050}}=0{,}0072 \text{ mole/l}$$

Conformément à (V.49),

$$[A]=[A]_0-[B]_0+[B]-\frac{k_1}{k_2}\ln\frac{[B]_0}{[B]}=[B]-0{,}0072\ln\frac{[B]_0}{[B]}$$

et l'équation différentielle pour B (la première équation du système V.48) sera:

$$-\frac{d[B]}{dt}=k_2[B]\left([B]-0{,}0072\ln\frac{[B]_0}{[B]}\right)$$

En conséquence, (V.50) s'écrira:

$$k_2=\frac{1}{t}\int\limits_{[B]}^{[B]_0}\frac{du}{u\left(u+0{,}0072\ln\frac{u}{0{,}01}\right)} \qquad \text{(V.72)}$$

L'intégrale ne peut être trouvée que numériquement. Dans le *Tableau 26* sont résumées les valeurs de la constante de vitesse calculées pour plusieurs valeurs expérimentales de t et $[B]$.

Tableau 26

Cinétique de la réaction du β-(4-morpholinyl)éthylcyclohexylcarbodiimide avec la carbobenzoxyglycine, opérée dans le dioxanne aqueux

t (mn)	$[C]\cdot 10^3$ (mole/l)	$[B]\cdot 10^3$ (mole/l)	$\int\limits_{[B]}^{0,01}\frac{du}{u\left(u+0{,}0072\ln\frac{u}{0{,}01}\right)}$	k_2 (l/mole·mn)
1,33	1,12	8,88	13,5	9,8
2,5	1,96	8,04	27,0	10,8
7,5	3,50	6,50	72,0	9,6
19	4,65	5,35	180	9,5
			Moyenne : 9,9	

2. On ne peut déterminer dans l'expérience que la concentration instantanée du constituant de départ [A]. Dans ce cas, il est indispensable d'obtenir au minimum deux courbes cinétiques traduisant la disparition de A: en l'absence et en présence de B. La première sert à calculer k_1.

Le rapport des constantes k_1/k_2 peut être trouvé à partir de (V.49). Afin de pouvoir utiliser la relation (V.49), il est nécessaire de calculer au préalable la fonction $[B]\,(t)$ d'après k_1 connu, en se servant du système d'équations (V.48). En soustrayant la première équation

de ce système à la seconde et en intégrant, il est facile d'obtenir la relation

$$[B]=[B]_0-[A]_0+[A]+k_1\int_0^t [A]\,dt \qquad (V.73)$$

permettant de déterminer [B] (t) d'après les valeurs connues de $[A]_0$, $[B]_0$, k_1 et à partir de la dépendance connue [A] (t).

Exemple. La réaction du cation N,N-diéthyléthylène-immonium avec l'ARN (acide ribonucléique) de transport conduit à un ARN alcoylé:

$$\underset{(A)}{(C_2H_5)_2\overset{+}{N}\langle{CH_2 \atop CH_2}} \;+\; \underset{(B)}{ARN} \xrightarrow{k_2} \underset{(C)}{(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-ARN}$$

Parallèlement, A réagit avec une molécule d'eau pour donner l'hydroxyéthylamine correspondante:

$$(C_2H_5)_2\overset{+}{N}\langle{CH_2 \atop CH_2} + H_2O \xrightarrow{k_1}$$

$$\xrightarrow{k_1} (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H-CH_2-CH_2-OH$$

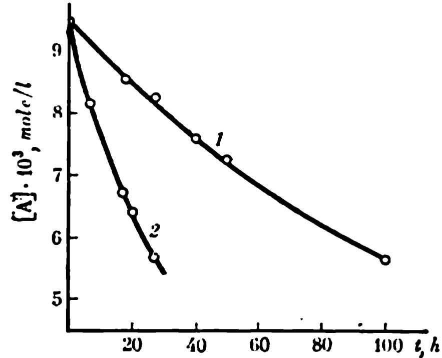


Fig. 63. Courbes cinétiques traduisant la disparition du cation éthylène-immonium (A) en solution aqueuse à 40 °C, en l'absence (*1*) et en présence (*2*) d'ARN de transport (selon Grinéva, Knorre, Kobetz, Kourbatov et Lomakina)

Etant donné que le processus intervient en solution aqueuse, il est permis de considérer la seconde réaction, cette fois encore, comme une réaction du premier ordre, et la réaction globale sera décrite par le schéma (V.26). Dans une expérience particulière, effectuée en l'absence d'ARN (fig. 63, courbe *1*), on détermine la constante de vitesse apparente du premier ordre pour la réaction de A avec l'eau: $k_1 = 5{,}22\cdot10^{-3}\,h^{-1}$.

La mise en réaction du corps B a pour effet d'accélérer la disparition de A (fig. 63, courbe *2*). D'après la courbe *2* on peut obtenir la valeur de l'intégrale figurant dans le deuxième membre de (V.73) et, connaissant k_1, calculer suivant cette équation le décroissement de la concentration en ARN: $[B]_0 - [B]$. Ensuite, d'après k_1, $[A]_0$, $[B]_0$ connus et la valeur calculée de la différence $[B]_0 - [B]$, on peut déterminer, suivant (V.49),

$$k_2=\frac{k_1 \ln \frac{[B]_0}{[B]}}{[A]_0-[A]+[B]-[B]_0}$$

Le *Tableau 27* présente les valeurs de k_2 calculées à partir des données tirées de la figure 63.

Tableau 27

Cinétique de l'alcoylation d'un ARN de transport (B) par le cation N,N-diéthyléthylène-immonium (A) à 40 °C, $pH=5$, $[A]_0=9{,}5\cdot10^{-3}$ mole/l, $[B]_0=20\cdot10^{-3}$ mole/l

t (h)	$[A]\cdot10^3$ (mole/l)	$10^3\cdot k_1\int_0^t [A]\,dt$	$([B]_0-[B])\cdot10^3$ (mole/l) d'après (V.73)	k_2 (l/mole·h) d'après (V.49)
7	8,18	0,313	1,0	0,775
17	6,75	0,690	2,1	0,821
20	6,45	0,785	2,3	0,793
27	5,70	1,04	2,8	0,703
			Moyenne :	0,773±0,035

Il s'ensuit qu'en cas où la description du système (V.26) est incomplète, les constantes k_1 et k_2 ne sont point déterminées par intégration directe du système d'équations différentielles mais trouvées en deux étapes.

Ainsi, dans le premier exemple on détermine d'abord, à partir de la limite de la réaction opérée avec un excès de constituant B, le rapport des constantes k_1/k_2 que l'on utilise ultérieurement pour la résolution de l'intégrale (V.50). Dans le second exemple, la détermination de l'une des constantes a même exigé une expérience particulière.

La seconde étape a pour objectif de trouver numériquement les intégrales figurant dans (V.72) et (V.73). Le sens de ces opérations est tout à fait différent dans les deux exemples décrits : si dans (V.72) les valeurs expérimentales de [B] ne déterminent que la limite de l'intégration, dans le cas de (V.73) on soumet directement à l'intégration la courbe cinétique [A] (t).

On résout d'une manière similaire le problème de détermination des constantes de vitesse pour les stades distincts, lorsqu'il s'agit d'un système de réactions consécutives-parallèles (V.27). On trouve d'abord les rapports des constantes de vitesse k_i/k_0 en réalisant la réaction avec un manque de constituant B. A l'issue de la réaction, il reste en l'occurrence dans le système certaines quantités de A et P_i non entrées en réaction. Le rapport entre les concentrations [A] et $[P_i]$ à la fin du processus, ainsi que tout au long de la réaction, sera déterminé par les équations (V.59) et (V.60).

C'est ainsi qu'en désignant les valeurs de [A] et $[P_1]$ à la fin de la réaction par $[A]_\infty$ et $[P_1]_\infty$, on peut écrire (V.59) comme suit :

$$[P_1]_\infty=\frac{[A]_\infty}{\frac{k_1}{k_0}-1}-\frac{[A]_\infty^{k_1/k_0}/[A]_0^{\frac{k_1}{k_0}-1}}{\frac{k_1}{k_0}-1} \qquad (V.74)$$

A partir de $[A]_\infty$ et $[P_1]_\infty$ connus, on peut trouver k_1/k_0, en résolvant à cet effet l'équation transcendante (V.74). Ensuite, en partant de la valeur connue de $[P_2]_\infty$ et en connaissant k_1/k_0. on peut, suivant (V.61), déterminer k_2/k_0, et ainsi de suite.

Après avoir déterminé toutes les valeurs de k_i/k_0, on peut calculer k_0 en se servant de l'équation (V.63), puisque l'expression figurant sous le signe somme dans cette équation ne dépend pas de k_0 et n'est définie que par les rapports k_i/k_0.

Réactivité relative des composés

Les méthodes employées dans la cinétique des réactions parallèles et consécutives-parallèles sont en mesure de fournir les valeurs relatives des constantes de vitesse pour les réactions d'un même corps A avec des composés divers B_1, B_2, etc., ou bien pour les réactions entre deux composés A et B, conduisant à plusieurs produits C_1, C_2, etc.

C'est ce qui permet de confronter quantitativement les réactivités d'un certain nombre de composés (ou de plusieurs centres réactionnels d'un même composé) avec celle d'un certain réactif, sans avoir à effectuer des mesures cinétiques.

Lorsque nous envisagions la décomposition d'un corps A suivant deux directions (schéma V.24), nous avons montré que le rapport des concentrations en produits B_1 et B_2 est à tout moment égal au rapport entre les constantes de vitesse correspondantes k_1 et k_2 pour les réactions individuelles. Il s'ensuit qu'en l'occurrence le rapport k_2/k_1 peut être obtenu par analyse directe de la composition du mélange réactionnel à l'issue de la réaction. Il en est de même pour une réaction bimoléculaire conduisant à plusieurs produits:

$$\begin{aligned} A+B &\xrightarrow{k_1} C_1 \\ A+B &\xrightarrow{k_2} C_2 \\ A+B &\xrightarrow{k_3} C_3 \end{aligned} \qquad (V.75)$$

Dans des conditions déterminées, on peut procéder de la sorte s'il s'agit également des réactions se déroulant suivant les schémas (V.25) et (V.26). En effet, les relations (V.36) et (V.42) sont valables pour toute la durée de la réaction, y compris pour la phase finale de celle-ci. Si le corps A est engagé en réaction dans une proportion suffisante pour la conversion totale de B_1 et B_2 en C_1 et C_2, il en résulte que pour $t = \infty$ ces relations deviennent des identités, car on pourra écrire alors $[B_1] = [B_2] = 0$, $[C_1] = [B_1]_0$, $[C_2] = [B_2]_0$.

Si, au contraire, le corps A est en carence, on pourra, d'après le rapport entre $[B_1]$ et $[B_2]$ ou $[C_1]$ et $[C_2]$ à la fin de la réaction, déterminer le rapport des constantes de vitesse pour les réactions parallèles.

Il ressort de (V.36) et (V.37) :

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\lg \frac{[B_2]}{[B_2]_0}}{\lg \frac{[B_1]}{[B_1]_0}} \qquad (V.76)$$

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\lg \left(1-\frac{[C_2]}{[B_2]_0}\right)}{\lg \left(1-\frac{[C_1]}{[B_1]_0}\right)} \qquad (V.77)$$

ou (pour $t = \infty$) :

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\lg \frac{[B_2]_\infty}{[B_2]_0}}{\lg \frac{[B_1]_\infty}{[B_1]_0}} \qquad (V.78)$$

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{\lg \left(1-\frac{[C_2]_\infty}{[B_2]_0}\right)}{\lg \left(1-\frac{[C_1]_\infty}{[B_1]_0}\right)} \qquad (V.79)$$

D'une façon analogue, on peut obtenir pour une réaction décrite par le schéma (V.26), en partant de (V.49) et en supposant que $[A] = [A]_\infty = 0$, le rapport des constantes de vitesse :

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{[A]_0-[B]_0+[B]_\infty}{\ln \frac{[B]_0}{[B]_\infty}} \qquad (V.80)$$

S'il s'agit d'un système de réactions consécutives-parallèles (schéma V.27), on peut également évaluer la réactivité relative des composés A, P_1, P_2, etc., en créant dans la réaction un manque de corps B et en confrontant les rendements limites en produits intermédiaires et finals. Ainsi, la valeur de k_1/k_0 peut être trouvée à partir de l'équation (V.59), si l'on pose que dans cette équation $[A] = [A]_\infty$, $[P_1] = [P_1]_\infty$:

$$[P_1]_\infty=\frac{[A]_\infty-[A]_\infty^{k_1/k_0}/[A]_0^{(k_1/k_0)-1}}{\frac{k_1}{k_0}-1} \qquad (V.81)$$

On trouvera ci-après des exemples d'utilisation des relations (V.76)-(V.81) pour le calcul des constantes de vitesse relatives des réactions parallèles et consécutives-parallèles.

Exemple 1. La nitration par l'acide nitrique (A) dans l'anhydride acétique d'un mélange benzène (B_1) + chlorure de benzyle (B_2), ce dernier étant engagé en excès, fournit un mélange nitrobenzène (C_1) + chlorures de nitrobenzyle (C_2). Le rendement en dérivés dinitrés est négligeable. Dans le *Tableau 28* sont présentées les concentrations $[C_1]_\infty$ et $[C_2]_\infty$ obtenues à l'issue de la réaction, pour

les concentrations initiales $[B_1]_0 = [B_2]_0 = 1{,}0$ mole/l, la température de 25 °C et des concentrations initiales variées en acide nitrique. La dernière colonne contient les rapports k_2/k_1 trouvés d'après (V.79), ainsi que leur valeur moyenne.

Tableau 28

Données relatives à la nitration combinée du benzène et du chlorure de benzyle

$[HNO_3]$ (mole/l)	$[C_1]_\infty$ (mole/l)	$[C_2]_\infty$ (mole/l)	k_2/k_1 d'après (V.79)
0,228	0,172	0,056	0,305
0,315	0,235	0,0795	0,310
0,343	0,257	0,0855	0,302
0,411	0,307	0,104	0,299
0,508	0,376	0,132	0,303
		Moyenne :	0,304±0,003

La nitration du benzène monosubstitué fournit trois produits isomères: les chlorures d'*ortho*, *méta* et *para*-nitrobenzyles. Dans l'exemple précité on a calculé la concentration totale de ces trois produits, égale à $[B_2]_0 - [B_2]$. S'il est nécessaire de déterminer la réactivité relative des positions *ortho*, *méta* et *para* d'un dérivé monosubstitué quelconque du benzène, notamment du toluène, il faudra trouver séparément les concentrations des trois isomères du nitrotoluène.

Exemple 2. La nitration combinée de 1 mole de benzène (B_1) et 1 mole de toluène (B_2) par l'acide nitrique (0,255 mole), opérée à 45 °C dans l'acide acétique, a finalement donné 0,01 mole de nitrobenzène et 0,245 mole de nitrotoluènes *ortho*, *méta* et *para*, le rapport entre ceux-ci étant de 0,56 : 0,03 : 0,41. Le rapport des constantes de vitesse est:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{0{,}245}{0{,}01} = 24{,}5$$

Il est admis de calculer la réactivité relative des positions *ortho*, *méta* et *para* en la rapportant au nombre des positions correspondantes dans la molécule. Etant donné que dans la molécule de benzène il y a six positions *ortho* équivalentes et que dans celle de toluène il y a deux positions *ortho* équivalentes, la réactivité relative de la position *ortho* est calculée comme suit

$$\frac{k_0}{k_1} = \frac{0{,}245 \cdot 0{,}56 \cdot 6}{0{,}01 \cdot 2} = 41{,}2$$

En procédant de la sorte, on aura pour les positions *méta* et *para*:

$$\frac{k_m}{k_1} = \frac{0{,}245 \cdot 0{,}03 \cdot 6}{0{,}01 \cdot 2} = 2{,}2$$

$$\frac{k_p}{k_1} = \frac{0{,}245 \cdot 0{,}41 \cdot 6}{0{,}01 \cdot 1} = 60{,}4$$

En additionnant les trois dernières valeurs et en tenant compte du nombre de positions équivalentes dans les molécules de benzène et de toluène, on peut obtenir le rapport k_2/k_1:

$$\frac{2\cdot\frac{k_o}{k_1}+2\frac{k_m}{k_1}+\frac{k_p}{k_1}}{6}=24{,}5$$

Exemple 3. La bromuration de la *p*-bromaniline en solution aqueuse

Br—C₆H₄—NH₂ + Br₂ → Br—C₆H₃(Br)—NH₂ + HBr

(A) (B) (P₁)

Br—C₆H₃(Br)—NH₂ + Br₂ → Br—C₆H₂(Br)₂—NH₂ + HBr

(P₁) (B) (D)

peut servir d'exemple d'une réaction consécutive-parallèle. On a engagé en réaction 1,25 mole de B par 1 mole de A. A l'issue de la réaction, on a obtenu 0,518 mole de D.

Etant donné que le brome fait défaut dans la réaction, on aura vers la fin de celle-ci: [B] = 0. Les relations (V.55) et (V.56) seront dans le cas considéré:

$$[D]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty - [P_1]_\infty$$

$$[B]_0 - 2[A]_0 + 2[A]_\infty + [P_1]_\infty = 0$$

On en déduit:

$$[A]_\infty = 0{,}518 + 1 - 1{,}250 = 0{,}268 \text{ mole/l}$$

$$[P_1]_\infty = 2(1 - 0{,}268) - 1{,}250 = 0{,}214 \text{ mole/l}$$

La substitution des valeurs de $[A]_\infty$ et $[P_1]_\infty$ dans la formule (V.81) et la résolution de l'équation (V.81) graphiquement ou par la méthode du triage fournit $k_1/k_0 = 1{,}84$.

Le procédé décrit se montre valable non seulement pour les réactions parallèles mais aussi pour les stades parallèles des réactions complexes, lorsque dans ces stades intervient une particule P à courte durée de vie (radical libre, ion carbonium, etc.):

$$P + B_1 \xrightarrow{k_1} C_1$$

$$P + B_2 \xrightarrow{k_2} C_2$$

On aura alors:

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[P][B_1]$$

$$-\frac{d[B_2]}{dt} = k_2[P][B_2]$$

La division de la seconde équation par la première fournit l'équation (V.35). Il s'ensuit que les relations (V.36) et (V.37) sont, elles aussi, valables, de même que les relations (V.76) et (V.77), pour déterminer les rapports entre les constantes de vitesse. En procédant de la sorte, on peut calculer les constantes de vitesse relatives pour les réactions de molécules variées avec des intermédiaires actifs.

Si les taux de transformation sont faibles, il est permis de remplacer, dans l'équation (V.77),

$$\lg\left(1-\frac{[C_i]}{[B_i]_0}\right) \text{ par } -0{,}434\frac{[C_i]}{[B_i]_0}$$

d'où l'on tire:

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{[C_2]\,[B_1]_0}{[C_1]\,[B_2]_0} \qquad \text{(V.82)}$$

Exemple 4. Envisageons l'alcoylation de l'ion acétate par le 4-(N-2-chloréthyl-N-méthylamino)-benzaldéhyde.

Le 4-(N-2-chloréthyl-N-méthylamino)-benzaldéhyde engendre en solution aqua-dioxannique, des cations intermédiaires actifs (P)

$$OHC{-}C_6H_4{-}N(CH_2CH_2Cl)(CH_3) \longrightarrow OHC{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}(CH_3)\langle CH_2CH_2 \rangle + Cl^-$$

qui réagissent rapidement avec la molécule d'eau et l'ion acétate nucléophile introduit dans la solution

$$OHC{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}(CH_3)\langle CH_2CH_2 \rangle + H_2O \xrightarrow{k_1} OHC{-}C_6H_4{-}N(CH_2CH_2OH)(CH_3) + H^+$$

$$OHC{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}(CH_3)\langle CH_2CH_2 \rangle + CH_3COO^- \xrightarrow{k_2} OHC{-}C_6H_4{-}N(CH_2CH_2OCOCH_3)(CH_3)$$

Tableau 29

Détermination de la constante de vitesse relative pour la réaction entre le cation intermédiaire P et l'ion acétate, opérée à 50 °C dans une solution aqueuse à 17 % de dioxanne

Concentrations en corps initiaux (mmole/l)		Concentration $[C_2]$ (mmole/l)	k_2/a (l/mole) d'après (V.83)
$[A]_0$	$[B_2]_0$		
6,3	100	3,2	10,3
6,3	200	4,0	9,0
		Moyenne : 9,6±0,7	

Dans le *Tableau 29* sont résumées les données que l'on a obtenues en abandonnant P avec de l'acétate de sodium dans une solution aqua-dioxannique chauffée à 50 °C. A l'issue de la réaction, on a déterminé la concentration $[C_2]_\infty$, alors que la concentration $[C_1]_\infty$ a été calculée d'après la formule

$$[C_1]_\infty = [A]_0 - [C_2]_\infty$$

Lorsqu'il s'agit des réactions de substitution nucléophile intervenant en solution aqueuse, il est admis de rapporter les constantes de vitesse pour les réactions entre diverses substances (notamment les agents d'alcoylation) et les composés nucléophiles aux vitesses spécifiques des réactions de ces substances avec l'eau: $a = k_1 [B_1]_0 = k_1 [H_2O]$.

La dernière colonne donne les valeurs de k_2/a calculées d'après la formule (V.82) dans laquelle $k_1 [B_1]_0$ est remplacé par a:

$$\frac{k_1}{a} = \frac{[C_2]_\infty}{[C_1]_\infty [B_2]_0} \qquad (V.83)$$

De telles constantes de vitesse relatives pour les réactions entre les nucléophiles et les électrophiles, effectuées en solution aqueuse, sont communément appelées « facteurs compétitifs» des nucléophiles.

Les formules (V.77) et (V.82) ne sont point valables, si les corps C_1 et C_2 résultent des réactions d'ordres différents par rapport à la concentration de l'intermédiaire. Or, c'est justement ce cas qui se présente fréquemment lors de la détermination des constantes de vitesse pour les réactions des radicaux libres avec les molécules, étant donné que ces réactions entraînent souvent une recombinaison des radicaux libres. Dans ces cas, pour calculer les valeurs relatives des constantes de vitesse, on est amené à mesurer les vitesses d'accumulation des produits résultant des deux réactions. Si dans le système interviennent les réactions

$$\dot{R} + A \xrightarrow{k_1} C$$

$$\dot{R} + \dot{R} \xrightarrow{k_2} F$$

on aura:

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = k_1 [\dot{R}] [A]$$

$$v_F = \frac{d[F]}{dt} = k_2 [\dot{R}]^2$$

d'où l'on tire:

$$\frac{v_C}{\sqrt{v_F}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_2}} [A]$$

Il s'ensuit qu'en mesurant le rapport entre les vitesses d'accumulation des corps C et F pour une concentration donnée en corps A, on peut trouver le rapport $k_1/\sqrt{k_2}$. Etant donné qu'il existe une méthode indépendante pour déterminer les valeurs absolues des constantes de vitesse caractéristiques d'une recombinaison des radicaux

libres (notamment la méthode du secteur en rotation), on conçoit que les valeurs relatives ainsi obtenues de $k_1/\sqrt{k_2}$ pour la réaction d'un radical libre quelconque avec un certain nombre de molécules organiques permettent de trouver les valeurs absolues des constantes de vitesse pour ces réactions.

Exemple 5. Les constantes de vitesse relatives pour les réactions des radicaux libres $\dot{C}H_3$ avec plusieurs hydrocarbures ont été déterminées par confrontation des allures de l'accumulation de CH_4 et C_2H_6 lors de la photolyse de l'acétone en présence de ces hydrocarbures. Le processus se déroule schématiquement comme suit:

$$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow 2\dot{C}H_3 + CO$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_1} CH_4 + \dot{C}H_2COCH_3$$

$$\dot{C}H_3 + RH \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{R}$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

(ici RH est l'hydrocarbure).

Les vitesses d'accumulation de CH_4 et C_2H_6 sont décrites par les équations

$$v_{C_2H_6} = \frac{d\,[C_2H_6]}{dt} = k_3\,[\dot{C}H_3]^2$$

$$v_{CH_4} = \frac{d\,[CH_4]}{dt} = k_1\,[\dot{C}H_3]\,[CH_3COCH_3] + k_2\,[\dot{C}H_3]\,[RH]$$

d'où l'on déduit:

$$\frac{v_{CH_4}}{\sqrt{v_{C_2H_6}}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_3}}\,[CH_3COCH_3] + \frac{k_2}{\sqrt{k_3}}\,[RH]$$

A 422 °K, en l'absence d'hydrocarbure RH et pour une concentration en acétone égale à $1,85 \cdot 10^{18}$ de molécules/cm³, il se forme en 50 mn $5,82 \cdot 10^{15}$ de molécules CH_4 dans 1 cm³ et $4,95 \cdot 10^{16}$ de molécules C_2H_6 dans 1 cm³. Le taux de conversion étant peu élevé, les vitesses de formation de CH_4 et C_2H_6 peuvent être considérées comme constantes et égales respectivement à

$$v_{CH_4} = \frac{5,82 \cdot 10^{15}}{50 \cdot 60} = 1,94 \cdot 10^{12} \text{ de molécules/cm}^3\cdot\text{s}$$

$$v_{C_2H_6} = \frac{4,95 \cdot 10^{16}}{50 \cdot 60} = 1,65 \cdot 10^{13} \text{ de molécules/cm}^3\cdot\text{s}$$

On en déduit:

$$\frac{k_1}{\sqrt{k_3}} = \frac{1,94 \cdot 10^{12}}{\sqrt{1,65 \cdot 10^{13}} \cdot 1,85 \cdot 10^{18}} = 2,58 \cdot 10^{-13} \text{ molécules}^{-1/2}\cdot\text{cm}^{3/2}\cdot\text{s}^{-1/2}$$

En connaissant le rapport $k_1/\sqrt{k_3}$, on peut trouver $k_2/\sqrt{k_3}$ pour tout hydrocarbure. Par exemple, dans une expérience effectuée à la même température mais avec une concentration en acétone égale à $1,08 \cdot 10^{18}$ de molécules/cm³ et celle en isobutane égale à $1,05 \cdot 10^{18}$ de molécules/cm³, il s'est formé en 120 mn,

dans 1 cm³, $3{,}37\cdot10^{16}$ de molécules CH_4 et $1{,}76\cdot10^{16}$ de molécules C_2H_6. On en déduit que les vitesses de formation sont respectivement égales à

$$v_{CH_4}=4{,}70\cdot10^{12} \text{ de molécules/cm}^3\cdot\text{s}$$

$$v_{C_2H_6}=2{,}45\cdot10^{12} \text{ de molécules/cm}^3\cdot\text{s}$$

Par conséquent,

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_3}}=\frac{1}{[C_4H_{10}]}\left(\frac{v_{CH_4}}{\sqrt{v_{C_2H_6}}}-\frac{k_1}{\sqrt{k_3}}[CH_3COCH_3]\right)=$$

$$=\frac{2{,}99\cdot10^6-2{,}58\cdot10^{-13}\cdot1{,}08\cdot10^{18}}{1{,}05\cdot10^{18}}=$$

$$=2{,}58\cdot10^{-12}\ \text{molécules}^{-1/2}\cdot\text{cm}^{3/2}\cdot\text{s}^{-1/2}$$

Conditions requises pour l'obtention d'un rendement maximal en produit intermédiaire dans les réactions consécutives-parallèles

Dans nombre de synthèses, la réalisation des réactions consécutives-parallèles a pour objectif non point les produits finals de ces réactions mais leurs produits intermédiaires quelconques. Or, de même que dans les réactions consécutives, les courbes cinétiques pour les intermédiaires dans les réactions consécutives-parallèles passent par un maximum. Il est donc nécessaire de chercher la position de ce maximum en vue d'obtenir un rendement aussi grand que possible en produit désiré. La résolution directe du problème ainsi posé se ramène à la recherche de l'extrémum de la fonction $[P_i]$ (t). Cette opération s'avère assez délicate à cause de la complexité de ces fonctions (par exemple, V.18).

On peut cependant profiter du fait que la concentration en produit de départ A est une fonction monotone du temps, ce qui permet de chercher le maximum de la fonction $[P_i]$ ([A]).

Par exemple, la valeur de $[P_1]$ de (V.59) est égale à zéro pour $[A] = [A]_0$ et pour $[A] = 0$ (c.-à-d. au début et à la fin de la réaction). Elle possède donc un maximum correspondant à une valeur de [A] déterminée par la condition

$$\frac{d[P_1]}{d[A]}=\frac{k_0}{k_1-k_0}-\frac{k_1}{k_1-k_0}\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k_1}{k_0}-1}=0$$

A partir de cette équation on déduit la concentration en corps A, pour laquelle la concentration en premier produit intermédiaire atteint son maximum:

$$[A]^{(1)}_{max}=[A]_0\left(\frac{k_1}{k_0}\right)^{\frac{1}{1-\frac{k_1}{k_0}}} \qquad (V.84)$$

Il ressort de (V.59) et (V.84) que

$$[P_1]_{max} = \frac{[A]_0}{\frac{k_1}{k_0}-1}\left[\left(\frac{k_1}{k_0}\right)^{\frac{1}{1-\frac{k_1}{k_0}}} - \left(\frac{k_1}{k_0}\right)^{\frac{\frac{k_1}{k_0}}{1-\frac{k_1}{k_0}}}\right] = [A]_0\left(\frac{k_1}{k_0}\right)^{\frac{k_1/k_0}{1-(k_1/k_0)}} \quad \text{(V.85)}$$

La quantité $[P_1]_{max}$ est la valeur aussi grande que possible de la concentration en produit intermédiaire P_1 pour des valeurs données de $[A]_0$ et k_1/k_2. Elle ne dépend pas de l'excès de corps B dans le mélange primitif, la concentration initiale de ce corps devant, par voie de conséquence, être choisie de façon telle que B soit entièrement dépensé vers le moment d'établissement de $[P_1]_{max}$.

Conformément à l'équation du bilan (V.56), la concentration initiale en B doit en l'occurrence satisfaire à la condition

$$[B]_0 = n[A]_0 - (n-1) f_1([A]^{(1)}_{max}) - (n-2) f_2([A]^{(1)}_{max}) \ldots - f_{n-1}([A]^{(1)}_{max})$$

La grandeur $[A]^{(1)}_{max}$ est définie par l'équation (V.84), alors que les fonctions f_i peuvent être trouvées à partir de l'équation (V.60).

Avec un tel choix de $[B]_0$, la réaction s'arrêtera dès l'établissement de la concentration en produit P_1 aussi grande que possible pour des valeurs données de $[A]_0$ et k_1/k_0. (Les valeurs de k_i/k_0 peuvent être déduites des résultats d'une expérience effectuée avec un manque de corps B, en se guidant sur le rapport entre les produits de la réaction présents dans le mélange final.) C'est ce qui permet d'éviter une dépense improductive du corps B et de supprimer la nécessité d'une interruption artificielle de la réaction dès l'établissement de $[P_1]_{max}$, procédé qui risque de comporter parfois des inconvénients (notamment s'il s'agit de réactions à allure rapide).

Les rendements maximaux pour les autres intermédiaires sont trouvés d'une manière analogue. Ainsi, afin de trouver $[P_2]_{max}$, il faut déduire la valeur de $[A]^{(2)}_{max}$ qui lui correspond à partir de la relation

$$\frac{d[P_2]}{d[A]} = \frac{k_0 k_1}{(k_1-k_0)(k_2-k_0)} + \frac{k_1^2}{(k_1-k_0)(k_1-k_2)}\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k_1}{k_0}-1} + \frac{k_1 k_2}{(k_2-k_0)(k_2-k_1)}\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{\frac{k_2}{k_0}-1} = 0 \quad \text{(V.86)}$$

Dans ce cas, la concentration $[A]^{(2)}_{max}$ ne peut être trouvée que numériquement, par résolution de l'équation transcendante (V.86). $[A]^{(2)}_{max}$ trouvé, on pourra déterminer $[P_2]'_{max}$ à partir de l'équation (V.61).

Dans l'exemple cité p. 237 on a trouvé le rapport entre les constantes de vitesse pour les réactions consécutives-parallèles de bromuration de la bromaniline (A) et de la dibromaniline (P_1).

En connaissant k_1/k_0, on peut calculer la quantité de Br_2 à engager en réaction, en vue d'obtenir un rendement maximal en produit intermédiaire P_1.

Conformément à (V.85), le rendement maximal en premier produit intermédiaire sera:

$$[P_1]_{max} = 1 \cdot 1{,}84^{-1{,}84/0{,}84} = 0{,}262$$

Suivant la formule (V.84), à cette valeur de P_1 correspond la valeur de $[A]_{max}$:

$$[A]_{max} = 1 \cdot 1{,}84^{-1/0{,}84} = 0{,}484$$

On en déduit d'après la formule (V.56), compte tenu que $[B] = 0$ vers le moment où $[P_1]_{max}$ est atteint:

$$[B]_0 = [A]_0\,(2 - 2 \cdot 0{,}484 - 1 \cdot 0{,}262) = 0{,}770$$

Il s'ensuit que pour obtenir un rendement maximal en produit P_1, il faut engager 0,77 mole de Br_2 par 1 mole de bromaniline. Le rendement en P_1 se chiffrera alors par 26,2 %.

§ 4. Stades consécutifs et parallèles des réactions complexes

Lorsqu'il s'agit de systèmes chimiques complexes, on ne parvient pas toujours à mettre d'emblée en évidence des voies (parallèles ou successives) par lesquelles se forment tels ou tels produits de la réaction, ni la succession exacte des transformations. Dans ces cas, on voit apparaître le problème d'établissement de l'ordre de succession dans lequel se forment les produits de la réaction.

Dans certains cas, on peut résoudre ce problème en confrontant les vitesses d'accumulation des produits de la réaction. Si deux corps B et D se forment par deux voies parallèles, par exemple à partir d'un certain produit intermédiaire P qui leur est commun

$$P + A \xrightarrow{k_1} B$$

$$P + C \xrightarrow{k_2} D$$

le rapport entre les vitesses de formation de ceux-ci sera égal à

$$\frac{v_D}{v_B} = \frac{d[D]/dt}{d[B]/dt} = \frac{k_2[C]}{k_1[A]}$$

Les concentrations de A et C sont sujettes à des fluctuations complexes au cours de la réaction. En plus, les variations des propriétés du milieu pendant le processus sont susceptibles d'entraîner une certaine modification des constantes de vitesse pour les réactions individuelles. Par conséquent, le rapport v_D/v_B est, lui aussi, susceptible de varier d'une façon complexe durant la réaction. Néanmoins, pour $t \to 0$ ce rapport doit tendre vers une grandeur constante différente de zéro.

Par contre, si les produits B et D se forment l'un après l'autre, notamment suivant un schéma:

$$A \xrightarrow{k_1} P + B$$

$$P + C \xrightarrow{k_2} D$$

ou que le corps B soit lui-même un produit intermédiaire, on aura:

$$\frac{v_D}{v_B} = \frac{k_2 [P] [C]}{k_1 [A]}$$

Etant donné que pour $t \to 0$ la concentration en P tend vers zéro, on a aussi $v_D/v_B \to 0$.

En s'inspirant de ces considérations, on peut proposer le critère qualitatif suivant, permettant d'établir pour une réaction à mécanisme complexe si deux produits B et D se forment dans deux réactions parallèles ou dans deux réactions consécutives.

Si le rapport entre les vitesses d'accumulation des produits D et B tend vers zéro pour $t \to 0$, ces produits seront obtenus dans deux réactions consécutives, la formation de B précédant celle de D.

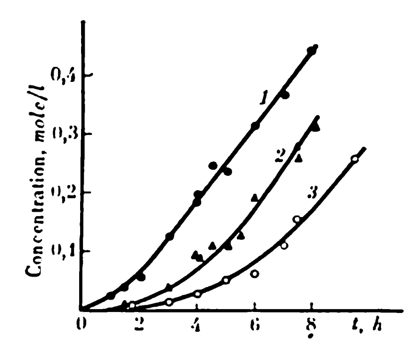


Fig. 64. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation des hydroxyperoxydes (*1*), alcools (*2*) et cétones (*3*) lors de l'oxydation du *n*-décane par l'oxygène moléculaire à 140 °C (selon Maïzous et Skibida)

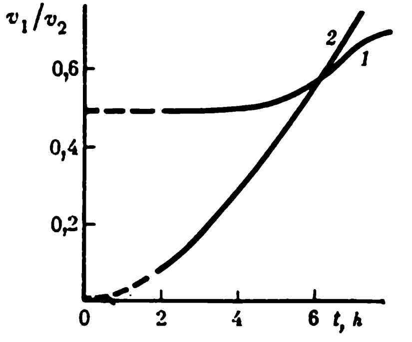


Fig. 65. Rapports de la vitesse v_1 d'accumulation des cétones aux vitesses v_2 d'accumulation des alcools (*1*) et des hydroxyperoxydes (*2*), rapports calculés à partir des données tirées de la figure 64

Si le rapport entre les vitesses d'accumulation des produits D et B, pour $t \to 0$, tend vers une grandeur constante différente de zéro, ces produits se formeront dans deux réactions parallèles.

La figure 64 donne à titre illustratif les courbes cinétiques traduisant l'accumulation des hydroxyperoxydes, alcools et cétones lors de l'oxydation du *n*-décane par l'oxygène moléculaire à 140 °C. La figure 65 représente les dépendances envers le temps, trouvées à partir desdites courbes, du rapport entre la vitesse d'accumulation des cétones v_1 et celle d'accumulation des alcools (courbe *1*) ainsi

que du rapport entre v_1 et la vitesse d'accumulation de l'hydroxyperoxyde (courbe *2*). Il en ressort avec évidence que si $t \to 0$ le rapport v_1/v_2 pour les alcools tend vers une grandeur constante différente de zéro, alors que le rapport v_1/v_2 pour l'hydroxyperoxyde tend vers zéro. Vu ce qui vient d'être dit, il est permis de conclure que les cétones et les alcools se forment dans deux réactions parallèles et que la formation des hydroxyperoxydes précède celle des cétones. Les résultats obtenus par d'autres méthodes viennent d'ailleurs confirmer cette conclusion.

D'autre part, une étude plus détaillée de l'oxydation du *n*-décane met en évidence qu'une certaine partie de cétones prend naissance à partir des alcools, phénomène qui n'est pas détectable par le procédé qui vient d'être décrit. La méthode en question nécessite une différentiation graphique, aussi un manque de précision de l'expérience risque-t-il d'imposer des conclusions erronées. En plus, il faut avoir en vue que la méthode présente une faible sensibilité et que l'on ne saura l'employer que si le rapport v_D/v_B pour les réactions parallèles est de l'ordre de l'unité. Cette technique se révèle donc approximative et les renseignements qu'elle fournit au sujet de la séquence des réactions sont à préciser par d'autres méthodes, plus fiables.

Les conclusions les plus nettes sur la séquence des stades dans les réactions complexes peuvent être obtenues par la méthode cinétique à isotopes. Cette méthode permet de déterminer les vitesses de formation et de disparition des produits intermédiaires.

Si, dans une réaction complexe, l'intermédiaire B se transforme en D, la vitesse de dépense de B devra être égale à celle de formation de D.

En introduisant dans le système une faible addition de corps B, incapable d'influencer la cinétique du processus et dont la fonction est de servir d'indicateur, ledit corps étant marqué à un élément radioactif quelconque, et en mesurant simultanément la radioactivité spécifique β et la concentration en B tout au long du processus, on peut, ainsi qu'il a été montré dans le chapitre II, déterminer la vitesse de formation de B suivant la formule

$$(v_f)_B = -\frac{[B]}{\beta}\frac{d\beta}{dt} \qquad (V.87)$$

et, en connaissant la vitesse d'accumulation de B, c.-à-d. $d\,[B]/dt$, trouver la vitesse de disparition de B:

$$(v_d)_B = (v_f)_B - \frac{d\,[B]}{dt}$$

Si D se forme à partir de B et qu'il n'existe aucune autre voie de sa formation, la radioactivité se voit apparaître chez D après l'introduction du corps B radioactif dans le système.

En mesurant la radioactivité spécifique α et la concentration [D] au cours de la réaction, on peut calculer la vitesse de formation

de D suivant la formule (voir chapitre II)

$$(v_f)_D = \frac{[D]}{\beta - \alpha} \frac{d\alpha}{dt} \qquad (V.88)$$

Si les valeurs de $(v_f)_D$ et de $(v_d)_B$ calculées de cette manière coïncident tout au long du processus, on pourra considérer comme étant prouvé que D se forme à partir de B.

La figure 66 donne à titre illustratif les courbes cinétiques traduisant l'accumulation du formaldéhyde et de CO lors de l'oxydation de CH_4 à 670 °C dans un mélange méthane-air (1 : 2) en présence de 1 % de NO (catalyseur). Dans le même dessin figurent les courbes traduisant la variation de la radioactivité spécifique du formaldéhyde et de CO durant la réaction. Dans le *Tableau 30* sont présentées les vitesses de disparition de CH_2O et de formation de CO, calculées à partir des formules (V.87) et (V.88).

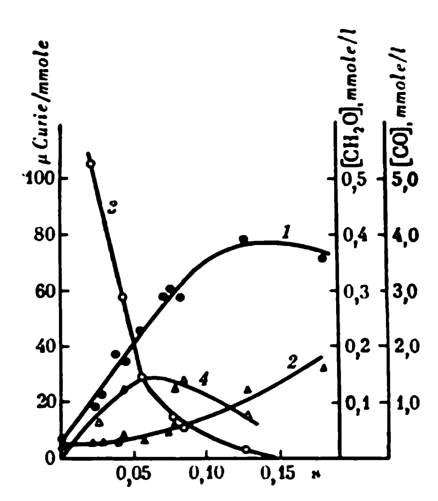


Fig. 66. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de CH_2O (*1*) et CO (*2*) et courbes de variation de la radioactivité spécifique de CH_2O (*3*) et de CO (*4*) lors de l'oxydation du méthane mélangé à l'air (1 : 2), opérée à 670 °C en présence de 1 % de NO (selon Mochkina, Nalbandian, Neumann et Feklissov)

Il ressort des données du *Tableau 30* que, dans les limites de la précision des données expérimentales, ces grandeurs coïncident, c.-à-d. que la totalité de CO se forme à partir de formaldéhyde. Dans la dernière colonne figure la vitesse d'accumulation de CO, déterminée par différentiation graphique de la courbe cinétique : $d[CO]/dt$.[1] On constate que dans les limites de la dispersion les valeurs de $(v_f)_{CO}$ et de $d[CO]/dt$ coïncident, c.-à-d. que $(v_d)_{CO}$ est proche de zéro. Il s'ensuit que CO est le produit final de la réaction.

On peut également envisager d'autres variantes de la mise en œuvre de la méthode cinétique à isotopes en vue d'établir la relation entre les stades dans les réactions complexes. Ainsi, s'il y a transformation B → D, la vitesse de formation de D devra être, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la concentration de B. En déterminant $(v_f)_D$ par la méthode cinétique à isotopes et en confrontant cette vitesse avec la concentration de B, on peut établir si D se forme à partir de B.

La figure 67 donne à titre d'exemple la courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'hydroxyperoxyde dans l'oxydation du cyclohexane et la courbe représentant la variation avec le temps de la

Détermination par la méthode cinétique à isotopes de la vitesse de disparition du formaldéhyde et de celle de formation de CO lors de l'oxydation du méthane

Durée de la réaction (s)	Vitesse de disparition de CH_2O (mmole/l·s) d'après (V.87)	Vitesse de formation de CO (mmole/l·s) d'après (V.88)	Vitesse d'accumulation de CO ; d [CO]/dt (mmole/l·s)
0,024	1,2	1,5	2,0
0,043	4,4	4,0	4,3
0,056	7,3	8,6	6,2
0,077	11,2	12,9	11,8
0,083	10,6	12,9	12,9

vitesse de formation de l'alcool, cette dernière courbe étant construite avec recours à la méthode cinétique à isotopes. Ces courbes sont semblables durant un laps de temps assez prolongé. Il en découle

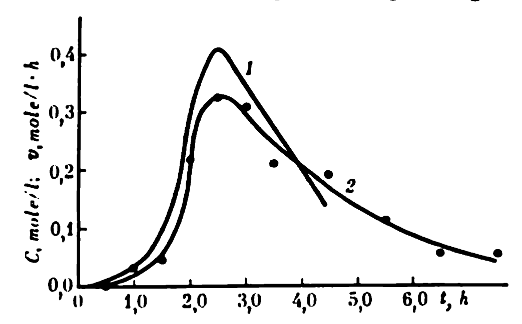


Fig. 67. Variation de la vitesse d'accumulation du cyclohexanol (*1*) et variation de la concentration en hydroxyperoxyde (*2*) lors de l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire, opérée à 155 °C et sous une pression de 9 atm (selon Bérézine, Dzantiev, Kazanskaïa et Sinotchkina)

que la vitesse de formation de l'alcool est à peu près proportionnelle à la concentration en hydroxyperoxyde. C'est ce qui témoigne que l'alcool est le produit de la transformation de l'hydroxyperoxyde.

§ 5. Méthode des concentrations quasi stationnaires

Dans la pratique chimique il arrive souvent d'observer des réactions dans lesquelles les particules intermédiaires sont douées d'une aussi haute réactivité qu'elles ne sont point susceptibles de s'accumuler dans le système en concentrations commensurables avec celles des corps initiaux et des produits de la réaction.

Parmi les processus de ce genre on peut classer la quasi-totalité des réactions catalytiques et toutes les réactions mettant en jeu des radicaux libres intermédiaires (réactions radicalaires en chaîne). Dans bien des cas, les particules intermédiaires à valence saturée — molécules ou ions — présentent une haute réactivité.

Un caractère distinctif majeur des phénomènes dans lesquels interviennent des particules intermédiaires actives est l'établissement dans le système, en un laps de temps peu prolongé (pendant lequel la variation relative de la concentration des corps initiaux est peu importante), d'un régime pour lequel la différence entre les vitesses de formation (v_f) et les vitesses de disparition (v_d) des intermédiaires devient faible en comparaison des vitesses elles-mêmes.

Si l'on réussissait à maintenir constante la concentration des particules initiales, on verrait s'établir, dans la limite, une égalité des vitesses de formation et de disparition pour chacune des particules intermédiaires, autrement dit un régime stationnaire. Des concentrations stationnaires constantes des intermédiaires s'établiraient alors, qui répondraient aux conditions

$$v_f^{(i)} - v_d^{(i)} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, P) \qquad \text{(V.89)}$$

où P est le nombre de particules intermédiaires actives différentes. Ces P relations lient P concentrations des particules intermédiaires actives aux concentrations des constituants stables et permettent de traduire les premières comme fonctions des dernières.

Pourtant, on observe en réalité une variation progressive de la concentration des réactifs, due à la transformation chimique. Les vitesses $v_f^{(i)}$ et, partant, les vitesses de dépense et les concentrations des particules intermédiaires varient progressivement elles aussi. Toutefois, pour les particules suffisamment actives la différence $v_f^{(i)} - v_d^{(i)}$ reste, pendant pratiquement toute la durée du processus, une quantité faible par rapport aux valeurs de $v_f^{(i)}$ et $v_d^{(i)}$, et les concentrations des intermédiaires sont proches de leurs valeurs stationnaires répondant à la composition du mélange réactionnel dans le moment considéré.

Un tel régime du processus a reçu le nom de *régime quasi stationnaire*, alors que les concentrations des particules intermédiaires intervenant dans un processus de ce genre sont appelées *concentrations quasi stationnaires*.

Avec recours à (V.89) on peut exclure du système d'équations cinétiques décrivant un phénomène quasi stationnaire les concentrations des particules intermédiaires actives pour obtenir un système simplifié d'équations cinétiques qui met les vitesses de la réaction rapportées aux constituants stables distincts en rapport avec les concentrations de ces constituants. Dans certains cas, cette opération permet de ramener un système d'équations cinétiques à une seule équation cinétique. Le procédé décrit de simplification d'un système

d'équations cinétiques a reçu le nom de *méthode des concentrations quasi stationnaires**.

La méthode des concentrations quasi stationnaires consiste en ce que dans un système d'équations cinétiques décrivant les phénomènes chimiques complexes on pose égales à zéro les vitesses rapportées aux particules intermédiaires actives et on exclut du système d'équations cinétiques, en se servant des relations obtenues, les concentrations des particules intermédiaires actives.

S'il s'agit d'un système d'équations différentielles décrivant la cinétique d'une réaction intervenant dans un système fermé, la méthode en question consiste à remplacer les équations différentielles pour la concentration des particules intermédiaires actives par des équations algébriques traduisant l'égalité des vitesses de formation et de disparition de ces particules.

La déduction des conditions d'établissement dans un système d'un régime quasi stationnaire et d'applicabilité, sous une forme générale, de la méthode des concentrations quasi stationnaires à un système renfermant un nombre arbitraire de particules intermédiaires actives constitue un problème mathématique très délicat. Pour cette raison, ces questions seront envisagées en prenant comme exemple une réaction mettant en jeu une seule particule intermédiaire active R qui est susceptible de disparaître dans les réactions du premier et du deuxième ordre par rapport à la concentration de R.

A titre d'exemple citons la photolyse de l'acétone en présence d'un hydrocarbure RH quelconque qui (si l'on néglige la réaction de $\dot{C}H_3$ avec l'acétone) se déroule schématiquement comme suit :

$$CH_3COCH_3 + h\nu \xrightarrow{k_0} 2\dot{C}H_3 + CO$$

$$\dot{C}H_3 + RH \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{R}$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

On peut en l'occurrence écrire, pour la concentration des radicaux libres $\dot{C}H_3$, l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\dot{C}H_3]}{dt} = k_0 [CH_3COCH_3] - k_2 [RH] [\dot{C}H_3] - k_3 [\dot{C}H_3]^2$$

Dans le cas général, l'équation différentielle pour R peut s'écrire comme suit :

$$\frac{d[R]}{dt} = v_t - a[R] - b[R]^2 \qquad (V.90)$$

* Dans quelques ouvrages, en particulier dans les éditions précédentes du présent cours, on ne faisait aucune distinction entre les concentrations stationnaires et les concentrations quasi stationnaires, aussi la méthode en question figurait-elle sous le nom de méthode des concentrations stationnaires.

Les grandeurs v_f, a et b ne dépendent pas de [R] mais peuvent dépendre de la concentration des corps de départ. Ainsi, pour la photolyse de l'acétone en présence d'un hydrocarbure RH ([R] = = $[\dot{C}H_3]$)

$$v_f = k_0\,[CH_3COCH_3]$$
$$a = k_2\,[RH]$$
$$b = k_3$$

Pour des taux de transformation faibles, lorsque les variations relatives des concentrations en corps initiaux sont peu importantes, il est permis de considérer les grandeurs v_f, a et b comme constantes. Alors, l'équation différentielle (V.90) se prête facilement à l'intégration. Le trinôme figurant dans le deuxième membre de (V.90) possède deux racines de signes opposés. En désignant par $[\bar{R}]$ la racine positive et en tenant compte que la somme des racines du trinôme est égale à $-a/b$, on peut écrire (V.90) comme suit :

$$\frac{d\,[R]}{dt} = b\,([\bar{R}] - [R])\left([R] + \frac{a}{b} + [\bar{R}]\right)$$

L'intégration pour les conditions initiales $[R] = 0$ à $t = 0$ fournit :

$$(a + 2b\,[\bar{R}])\,t = \ln \frac{\left([R] + \frac{a}{b} + [\bar{R}]\right)[\bar{R}]}{([\bar{R}] - [R])\left(\frac{a}{b} + [\bar{R}]\right)}$$

ou bien, sous une forme résolue par rapport à t,

$$[R] = \frac{[\bar{R}]\,(1 - e^{-(a+2b[\bar{R}])t})}{1 + \frac{[\bar{R}]}{[\bar{R}] + (a/b)}\,e^{-(a+2b[\bar{R}])t}}$$

Compte tenu de ce que

$$[\bar{R}] = -\frac{a}{2b} + \sqrt{(a/2b)^2 + v_f/b}$$

ou

$$a + 2b\,[\bar{R}] = \sqrt{a^2 + 4v_f b}$$

on peut écrire l'expression pour [R] en tant que fonction de t sous la forme :

$$[R] = \frac{[\bar{R}]\,(1 - e^{-\sqrt{a^2+4v_f b}\,t})}{1 + \frac{[\bar{R}]}{[\bar{R}] + (a/b)}\,e^{-\sqrt{a^2+4v_f b}\,t}}$$

Analysant l'expression obtenue, il est facile de se rendre compte que [R] tend vers une grandeur constante $[\bar{R}]$, et par conséquent $d\,[\bar{R}]/dt$ tend vers zéro et devient notablement inférieur à v_f, on voit

donc s'établir une concentration quasi stationnaire $[\bar{R}]$ des particules intermédiaires actives R. En effet, en un laps de temps de l'ordre de

$$t \sim \frac{1}{\sqrt{a^2+4v_t b}} \qquad \text{(V.91)}$$

les composantes contenant les facteurs $\exp(-\sqrt{a^2+4v_t b}\ t)$ deviennent petites par rapport à l'unité. Ainsi,

$$\text{pour } t = 1/\sqrt{a^2+4v_t b} \quad \exp(-\sqrt{a^2+4v_t b}\, t) = e^{-1} = 0{,}37$$

$$\text{pour } t = 2/\sqrt{a^2+4v_t b} \quad \exp(-\sqrt{a^2+4v_t b}\, t) = e^{-2} = 0{,}135$$

$$\text{pour } t = 5/\sqrt{a^2+4v_t b} \quad \exp(-\sqrt{a^2+4v_t b}\, t) = e^{-5} = 0{,}0068$$

Si les quantités a et b sont suffisamment grandes (c.-à-d. que la réactivité des particules intermédiaires actives soit suffisamment élevée), le temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire, temps déterminé par la relation (V.91), pourra être très court et pendant l'étude de la cinétique de la réaction globale il est permis de le négliger.

Dans un cas particulier, si $b = 0$, l'expression pour la concentration quasi stationnaire prend l'aspect

$$[\bar{R}] = \frac{v_t}{a}$$

alors que le temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire devient une grandeur de l'ordre de

$$t \sim \frac{1}{a} \qquad \text{(V.92)}$$

Afin d'obtenir un critère quantitatif permettant de juger de la possibilité d'appliquer la méthode des concentrations quasi stationnaires, il faut confronter la variation de concentrations des corps initiaux pendant le temps requis pour l'établissement du régime quasi stationnaire avec les valeurs absolues des concentrations. Ainsi, pour la réaction précitée de photolyse de l'acétone, le temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire des radicaux se chiffre, conformément à (V.91), par

$$t \sim \frac{1}{\sqrt{k_2^2\,[\mathrm{RH}]^2 + 4k_0k_3\,[\mathrm{CH_3COCH_3}]}}$$

Pendant cette période, il doit se produire une variation de concentration en acétone d'une quantité

$$-\Delta\,[\mathrm{CH_3COCH_3}] = v_t t = \frac{k_0\,[\mathrm{CH_3COCH_3}]}{\sqrt{k_2^2\,[\mathrm{RH}]^2 + 4k_t k_3\,[\mathrm{CH_3COCH_3}]}}$$

Afin que l'on puisse appliquer la méthode des concentrations quasi stationnaires, cette variation doit être faible comparativement à une

concentration donnée en acétone

$$-\frac{\Delta [CH_3COCH_3]}{[CH_3COCH_3]} \ll 1$$

d'où l'on déduit, à la suite de transformations peu complexes, la la condition de validité de la méthode des concentrations quasi stationnaires qui revêt l'aspect

$$\sqrt{\frac{k_2^2 [RH]^2}{k_0^2} + \frac{4k_3}{k_0} [CH_3COCH_3]} \gg 1$$

En procédant de la sorte, on peut obtenir les conditions d'applicabilité de la méthode des concentrations quasi stationnaires pour des processus plus complexes.

A titre d'exemple d'une simplification apportée à un système d'équations cinétiques avec recours à la méthode des concentrations quasi stationnaires on peut envisager la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions Fe^{2+}, laquelle se déroule suivant le schéma:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} FeOH^{2+} + \dot{O}H$$

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \xrightarrow{k_2} FeOH^{2+}$$

$$\dot{O}H + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{O}_2 + Fe^{2+} \xrightarrow{k_4} Fe^{3+} + HO_2^-$$

$$H\dot{O}_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{k_5} Fe^{2+} + O_2 + H^+$$

Si la réaction est effectuée dans un milieu acide ou neutre à un pH constant, les ions $FeOH^{2+}$ qui prennent naissance dans le premier et le deuxième stade passent presque instantanément en Fe^{3+} et H_2O, alors que l'ion HO_2^- résultant du quatrième stade se transforme en H_2O_2. Compte tenu de ce fait, on constate que le deuxième, le troisième et le quatrième stade sont dépendants de façon linéaire:

$$\begin{array}{l} \quad \dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H\dot{O}_2 \\ + \\ \underline{H\dot{O}_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2(HO_2^- + H^+)} \\ \dot{O}H + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O(OH^- + H^+) \end{array}$$

Le schéma réactionnel comporte donc quatre stades indépendants de façon linéaire et peut être décrit par un système de quatre équations cinétiques indépendantes, tel que

$$v_{H_2O_2} = -k_1 [Fe^{2+}] [H_2O_2] - k_3 [\dot{O}H] [H_2O_2] + k_4 [Fe^{2+}] [H\dot{O}_2]$$

$$v_{O_2} = k_5 [H\dot{O}_2] [Fe^{3+}]$$

$$v_{\dot{O}H} = k_1 [Fe^{2+}] [H_2O_2] - k_2 [\dot{O}H] [Fe^{2+}] - k_3 [\dot{O}H] [H_2O_2]$$

$$v_{H\dot{O}_2} = k_3 [\dot{O}H] [H_2O_2] - k_4 [Fe^{2+}] [H\dot{O}_2] - k_5 [Fe^{3+}] [H\dot{O}_2]$$

En posant $v_{\dot{\text{OH}}} = 0$ et $v_{\dot{\text{HO}}_2} = 0$, c.-à-d. en prenant les concentrations des radicaux libres pour quasi stationnaires, il est facile de résoudre les deux dernières équations par rapport à $[\dot{\text{O}}\text{H}]$ et $[\text{H}\dot{\text{O}}_2]$:

$$\overline{[\dot{\text{O}}\text{H}]} = \frac{k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_2 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$\overline{[\text{H}\dot{\text{O}}_2]} = \frac{k_1 k_3 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_2 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]) (k_4 [\text{Fe}^{2+}] + k_5 [\text{Fe}^{3+}])}$$

La substitution des expressions ainsi obtenues pour $\overline{[\dot{\text{O}}\text{H}]}$ et $\overline{[\text{H}\dot{\text{O}}_2]}$ dans les deux premières équations du système primitif fournit un système de deux équations cinétiques

$$v_{\text{H}_2\text{O}_2} = -k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] - \frac{k_1 k_3 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{k_2 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{k_1 k_3 k_4 [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_2 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]) (k_4 [\text{Fe}^{2+}] + k_5 [\text{Fe}^{3+}])}$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{k_1 k_3 k_5 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{(k_2 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]) (k_4 [\text{Fe}^{2+}] + k_5 [\text{Fe}^{3+}])};$$

ces équations ne comportant que les concentrations et les vitesses de transformation des corps suffisamment stables, présents en concentrations considérables.

L'exemple donné ci-dessus montre, toutefois, que le système d'équations cinétiques déduit avec recours à la condition déterminant le caractère quasi stationnaire du phénomène comporte un moindre nombre de paramètres comparativement au système non simplifié. Dans le cas considéré, les paramètres indépendants figurant dans les équations simplifiées ne sont représentés que par k_1 et par les rapports k_2/k_3 et k_4/k_5. De ce fait, si l'on ne mesure au cours de la réaction que les concentrations des produits stables en résultant et que les données ainsi obtenues soient étudiées avec mise en œuvre des équations cinétiques déduites par la méthode des concentrations quasi stationnaires, on ne parviendra à déterminer qu'une partie de paramètres cinétiques de la réaction. En plus, le système d'équations cinétiques devient non linéaire par rapport aux paramètres recherchés, ce qui entrave la détermination de ceux-ci et dans certains cas compromet le caractère univoque de cette détermination.

Lors de l'étude des phénomènes quasi stationnaires il s'avère dans bien des cas pratique d'utiliser, au lieu du schéma réactionnel complet, un schéma réduit à partir duquel sont exclues les particules intermédiaires actives. Supposons qu'un système d'équations chimiques décrivant une réaction complexe

$$\sum_{n=1}^{N} x_{ns} X_n = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots, S)$$

(N étant le nombre de constituants; S, le nombre de stades) comprend P particules intermédiaires actives et, de façon correspondante, $N - P$ constituants stables (corps initiaux et produits de la réaction). Les particules intermédiaires actives seront désignées dans la suite par les indices 1, 2, . . ., P, et les constituants stables par les indices $P + 1$, . . ., N.

Afin de pouvoir exclure du schéma les particules intermédiaires actives, il faut nantir chaque stade d'un certain nombre ν_s (*nombre stœchiométrique du stade*) choisi d'une façon telle que l'expression

$$y_n = \sum_{s=1}^{S} x_{ns}\nu_s$$

soit nulle pour toutes les particules intermédiaires actives, c.-à-d. que soient valables les égalités

$$\sum_{s=1}^{S} x_{ns}\nu_s = 0 \quad (n = 1, 2, \ldots, P) \qquad \text{(V.93)}$$

puis additionner les stades multipliés au préalable par les nombres stœchiométriques correspondants. Cette opération fournit une nouvelle équation chimique de type

$$\sum_{n=P+1}^{N} y_n X_n = 0$$

La somme des stades pourvus de nombres stœchiométriques correspondants, laquelle est exempte de particules intermédiaires actives est appelée itinéraire de la réaction.

Il sera admis dans l'exposition qui va suivre que toutes les particules intermédiaires sont indépendantes, c.-à-d. que les jeux de coefficients stœchiométriques x_{ns} pour chacune des P particules sont indépendants de façon linéaire. Dans ce cas, le système d'équations linéaires (V.93) présente $I = S - P$ solutions indépendantes de façon linéaire, c.-à-d. que la résolution de ce système fournit I jeux de nombres stœchiométriques qui seront désignés dans la suite par ν_s^p ($p = 1, 2, \ldots, I$). Les itinéraires répondant à ces jeux sont indépendants de façon linéaire et constituent la *base des itinéraires.*

Le nombre de particules intermédiaires indépendantes P est toujours inférieur au nombre de stades S. En effet, si l'égalité $S = P$ avait lieu et que le déterminant, composé par les coefficients x_{ns}, $| x_{ns} | \neq 0$ (en vertu de l'indépendance des particules intermédiaires), le système d'équations (V.93) présenterait une seule solution triviale $\nu_1 = \nu_2 = \ldots = \nu_s = 0$, c.-à-d. qu'il serait impossible de dresser l'équation définitive exempte de particules intermédiaires actives. Or, une telle équation décrivant le bilan définitif de la transformation chimique intervenant dans le système doit bien exister. Il s'ensuit que la condition $S = P$ ne peut avoir lieu et que $S > P$.

Si $I = 1$, on pourra choisir une valeur arbitraire pour l'un des ν_s, par exemple ν_1, et les autres seront déterminés par résolution du système (V.93). Toute variation de ν_1 entraînera alors une variation proportionnelle de tous les autres ν_s, c.-à-d. que le jeu de nombres stœchiométriques est déterminé à facteur constant près.

Si $I > 1$, la base des itinéraires pourra être choisie par des procédés variés. Il est pratique de choisir une base des itinéraires telle que y_n soit négatif pour les corps de départ et positif pour les produits de la réaction. Il en découle qu'il faut compléter le système d'équations (V.93) par I équations

$$\sum_{s=1}^{S} x_{ns}\nu_s = y_n \quad (n = P+1, \ldots, P+I)$$

et définir les valeurs appropriées pour y_n. Dans les cas pas trop complexes le jeu de nombres stœchiométriques est facilement trouvé directement à partir du schéma réactionnel.

A titre d'exemple on peut envisager la décomposition thermique de l'éthane, qui se déroule schématiquement comme suit (en raison d'une réactivité de beaucoup plus haute des atomes $\dot{H}$, leur concentration est nettement inférieure à celle des radicaux libres $\dot{C}_2H_5$, aussi peut-on faire abstraction de la réaction des atomes $\dot{H}$ entre eux et avec $\dot{C}_2H_5$):

$$C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3 \qquad (1)$$

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5 \qquad (2)$$

$$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \dot{H} \qquad (3)$$

$$\dot{H} + C_2H_6 \rightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2 \qquad (4)$$

$$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10} \qquad (5)$$

$$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \qquad (6)$$

(les chiffres mis entre parenthèses désignent les numéros des stades). Les équations (V.93) pour $\dot{C}H_3$, $\dot{C}_2H_5$ et $\dot{H}$ sont respectivement:

$$\begin{gathered} 2\nu_1 - \nu_2 = 0 \\ \nu_2 - \nu_3 + \nu_4 - 2\nu_5 - 2\nu_6 = 0 \\ \nu_3 + \nu_4 = 0 \end{gathered} \qquad (V.94)$$

L'équation résultante la plus simple de la réaction se présente comme

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

En vue d'obtenir une telle équation, il faut compléter (V.94) par les relations

$$\begin{gathered} -\nu_1-\nu_2-\nu_4+\nu_6=-1 \\ \nu_3+\nu_6=1 \\ \nu_4=1 \end{gathered} \qquad (V.95)$$

La résolution combinée des systèmes d'équations (V.94) et (V.95) fournit un jeu de nombres stœchiométriques:

$$\nu_1^{(1)}=\nu_2^{(1)}=0; \quad \nu_3^{(1)}=\nu_4^{(1)}=1; \quad \nu_5^{(1)}=\nu_6^{(1)}=0$$

On peut également trouver les nombres stœchiométriques sans avoir à recourir à la résolution des systèmes d'équations. Il est notamment assez facile de conclure, en se guidant directement sur le schéma réactionnel, que pour obtenir C_4H_{10} il faut effectuer la réaction (5), et pour fournir à cette dernière deux radicaux libres $\dot{C}_2H_5$, on peut effectuer à deux reprises la réaction (2), ce qui implique à son tour la réalisation de la réaction (1) en vue d'obtenir deux radicaux libres $\dot{C}H_3$. Il s'ensuit qu'en qualité de jeu de nombres stœchiométriques pour l'un des itinéraires on peut choisir le jeu $\nu_1^{(2)}=1$, $\nu_2^{(2)}=2$, $\nu_3^{(2)}=\nu_4^{(2)}=0$, $\nu_5^{(2)}=1$, $\nu_6^{(2)}=0$. Un itinéraire indépendant de plus s'obtient, si l'on remplace dans l'itinéraire précédent la réaction (5) par la réaction (6).

On trouve ci-après le schéma de la décomposition thermique de l'éthane avec les jeux obtenus de nombres stœchiométriques

	$\nu_s^{(1)}$	$\nu_s^{(2)}$	$\nu_s^{(3)}$
$C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}H_3$	0	1	1
$\dot{C}H_3+C_2H_6 \rightarrow CH_4+\dot{C}_2H_5$	0	2	2
$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4+\dot{H}$	1	0	0
$\dot{H}+C_2H_6 \rightarrow \dot{C}_2H_5+H_2$	1	0	0
$\dot{C}_2H_5+\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$	0	1	0
$\dot{C}_2H_5+\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4+C_2H_6$	0	0	1

et les équations résultantes des itinéraires de base:

1) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4+H_2$
2) $3C_2H_6 \rightarrow 2CH_4+C_4H_{10}$
3) $2C_2H_6 \rightarrow 2CH_4+C_2H_4$

Chaque itinéraire étant décrit par une seule équation résultante, on peut introduire la notion de vitesse suivant un itinéraire portant un indice « p » — $v^{(p)}$ — indépendamment de tous les constituants

de la réaction, comme c'est le cas de la réaction s'effectuant en un seul stade

$$v^{(p)}=\frac{1}{y_n^{(p)}}\left(\frac{d\,[X_n]}{dt}\right)_p \quad (n=P+1,\ \ldots,\ N)$$

où $(d\,[X_n]/dt)_p$ est la variation de concentration de X_n, qui est le résultat du déroulement de la réaction suivant le p-ième itinéraire. On en déduit que la vitesse de la réaction, rapportée au constituant X_n, $(v)_n$, peut s'écrire comme suit:

$$(v)_n=\sum_{p=1}^{I} y_n^{(p)}v^{(p)} \quad (n=P+1,\ \ldots,\ N) \qquad \text{(V.96)}$$

Si les équations résultantes pour les itinéraires de base sont indépendantes de façon linéaire, on pourra résoudre le système d'équations (V.96) par rapport à $v^{(p)}$ et traduire ainsi les vitesses de la réaction suivant les itinéraires distincts par les vitesses mesurées dans l'expérience et rapportées aux constituants individuels.

Ainsi, dans le cas considéré plus haut, on peut écrire l'équation pour la vitesse d'accumulation de n'importe quels trois constituants, par exemple C_2H_6, H_2, C_4H_{10}, sous la forme:

$$(v)_{C_2H_6}=-v^{(1)}-3v^{(2)}-2v^{(3)}$$
$$(v)_{H_2}=v^{(1)}$$
$$(v)_{C_4H_{10}}=v^{(2)}$$

qui se prête facilement à la résolution relativement aux vitesses rapportées aux itinéraires et conduit aux expressions

$$v^{(1)}=(v)_{H_2}$$
$$v^{(2)}=(v)_{C_4H_{10}}$$
$$v^{(3)}=-\frac{1}{2}(v)_{C_2H_6}-\frac{1}{2}(v)_{H_2}-\frac{3}{2}(v)_{C_4H_{10}}$$

Il convient de souligner que l'indépendance linéaire des itinéraires n'implique pas nécessairement l'indépendance linéaire des équations chimiques globales pour les itinéraires. Le rang de la matrice de nombres stœchiométriques $\|\nu_s^{(p)}\|$ peut être supérieur à celui de la matrice $\|y_i^{(p)}\|$ et, dans ce cas, les équations chimiques globales des itinéraires, équations dépendantes de façon linéaire, répondront aux itinéraires indépendants de façon linéaire.

C'est ainsi que pour la chloruration de l'éthylène on peut choisir les trois jeux de nombres stœchiométriques donnés ci-dessous (la

numérotation des stades est celle de la page 199):

	$\nu_s^{(1)}$	$\nu_s^{(2)}$	$\nu_s^{(3)}$
$Cl_2 \rightarrow 2\dot{Cl}$	0	1	1
$\dot{Cl} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_4Cl$	1	1	2
$\dot{C}_2H_4Cl + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + \dot{Cl}$	1	0	0
$\dot{Cl} + \dot{C}_2H_4Cl \rightarrow C_2H_4Cl_2$	0	1	0
$\dot{C}_2H_4Cl + \dot{C}_2H_4Cl \rightarrow C_4H_8Cl_2$	0	0	1

auxquels répondent trois itinéraires:

1) $Cl_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl_2$
2) $Cl_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl_2$
3) $Cl_2 + 2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8Cl_2$

Les équations résultantes pour les deux premiers itinéraires sont identiques, c.-à-d. que les deux premiers itinéraires sont dépendants de façon linéaire. Pourtant, ces deux itinéraires sont différents. Dans le premier le dichloréthane résulte d'une réaction en chaîne: une alternation consécutive de deux stades avec conservation d'une valence libre. Suivant le second itinéraire, le dichloréthane prend naissance dans une simple réaction entre des radicaux libres, comportant une formation d'atomes libres, une transformation intermédiaire de l'un d'eux et une recombinaison ultérieure.

Dans ce cas, on ne parvient déjà pas, sans avoir recours à des procédés supplémentaires spéciaux, à calculer les vitesses suivant les itinéraires distincts à partir des vitesses rapportées aux constituants individuels. Notamment, l'exemple qui vient d'être examiné n'offre que la possibilité de déterminer la vitesse suivant le troisième itinéraire $v^{(3)}$, égale à celle d'accumulation de $C_4H_8Cl_2$, et la somme des vitesses suivant les deux premiers itinéraires, égale à la vitesse d'accumulation de $C_2H_4Cl_2$.

La vitesse de chaque stade qui, dans le cas général, est la différence des vitesses en sens direct et inverse $v_s^+ - v_s^-$, est composée par les vitesses suivant les itinéraires passant par ce stade:

$$v_s^+ - v_s^- = \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} v^{(p)} \tag{V.97}$$

La vitesse de la réaction, rapportée à un constituant quelconque, sera:

$$v_j = \sum_{s=1}^{S} x_{js} (v_s^+ - v_s^-) = \sum_{s=1}^{S} \sum_{p=1}^{I} x_{js} \nu_s^{(p)} v^{(p)} = \sum_{p=1}^{I} \left(\sum_{s=1}^{S} x_{js} \nu_s^{(p)} \right) v^{(p)}$$

Si X_j est une particule intermédiaire active, il s'ensuit que, conformément à (V.93), tous les facteurs figurant devant $v^{(p)}$ sont nuls. De cette manière, (V.97) conduit à la conclusion que $v_j = 0$ et,

par conséquent, la relation (V.97) peut être considérée comme la condition de quasi-stationnarité du phénomène.

Comme il a été déjà indiqué, le choix de la base des itinéraires n'est pas univoque, aussi peut-on, au moyen d'une transformation linéaire de la matrice de nombres stœchiométriques

$$\nu_s'^{(r)} = \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} C_{pr} \quad (r = 1, 2, \ldots, I) \tag{V.98}$$

passer à une nouvelle base des itinéraires. Le déterminant, composé par les coefficients C_{pr}, $|C_{pr}|$ doit d'ailleurs être différent de zéro.

Les vitesses suivant les itinéraires varient en l'occurrence elles aussi. Il est facile de relier les valeurs des vitesses suivant les itinéraires nouveaux $v'^{(r)}$ aux valeurs des vitesses suivant les itinéraires originels $v^{(p)}$, si l'on prend en considération que

$$\sum_{r=1}^{I} \nu_s'^{(r)} v'^{(r)} = \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} v^{(p)} \tag{V.99}$$

puisque les deux sommes, conformément à (V.97), sont égales à à $v_s^+ - v_s^-$, grandeur indépendante du choix des itinéraires. En même temps, la substitution de (V.98) dans (V.99) fournit la relation

$$\sum_{r=1}^{I} \nu_s'^{(r)} v'^{(r)} = \sum_{r=1}^{I} \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} C_{pr} v'^{(r)} = \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} \sum_{r=1}^{I} C_{pr} v'^{(r)} = \sum_{p=1}^{I} \nu_s^{(p)} v^{(p)}$$

En conséquence,

$$v^{(p)} = \sum_{r=1}^{I} C_{pr} v'^{(r)} \tag{V.100}$$

On peut notamment effectuer une transformation avec recours aux coefficients:

$$C_{p1} = \frac{v^{(p)}}{\sum_{p=1}^{I} v^{(p)}} \quad (p = 1, 2, \ldots, I)$$

$$C_{pr} = 1 \text{ pour } p = r \neq 1$$

$$C_{pr} = 0 \text{ pour } p \neq r, \ p \neq 1$$

On a alors:

$$v^{(1)} = \sum_{r=1}^{I} C_{1r} v'^{(r)} = \frac{v^{(1)}}{\sum_{p=1}^{I} v^{(p)}} v'^{(1)}$$

et, partant,

$$v'^{(1)} = \sum_{p=1}^{I} v^{(p)} \tag{V.101}$$

Si $p \neq 1$, on a, compte tenu de (V.101),

$$v^{(p)} = C_{p1} v'^{(1)} + v'^{(p)} = \frac{v^{(p)}}{\sum\limits_{p=1}^{l} v^{(p)}} v'^{(1)} + v'^{(p)} = v^{(p)} + v'^{(p)}$$

d'où l'on déduit que $v'^{(p)} = 0$ pour $p \neq 1$.

De cette manière, la transformation effectuée permet de constater que la vitesse suivant l'un des itinéraires nouveaux est égale à la somme des vitesses suivant tous les itinéraires originels, alors que les vitesses suivant les autres itinéraires s'avèrent nulles.

Le premier des itinéraires obtenus est appelé dans ce cas *itinéraire global de la réaction*. A l'itinéraire global correspond une équation chimique de l'itinéraire global, qui s'obtient par multiplication de chacune des équations chimiques pour les itinéraires originels par un facteur C_{p1} et par addition des équations ainsi obtenues.

On peut écrire notamment pour la décomposition thermique de l'éthylène l'équation chimique de l'itinéraire global

$$\frac{v^{(1)} + 3v^{(2)} + 2v^{(3)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} C_2H_6 \rightarrow \frac{v^{(1)} + v^{(3)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} C_2H_4 + \frac{v^{(1)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} H_2 + \\ + \frac{2v^{(2)} + 2v^{(3)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} CH_4 + \frac{v^{2}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} C_4H_{10}$$

ou bien, après des transformations peu complexes,

$$\left(1 + \frac{2v^{(2)} + v^{(3)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}}\right) C_2H_6 \rightarrow \left(1 - \frac{v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}}\right) C_2H_4 + \\ + \left(1 - \frac{v^{(2)} + v^{(3)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}}\right) H_2 + \frac{2\,(v^{(2)} + v^{(3)})}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} CH_4 + \frac{v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)} + v^{(3)}} C_4H_{10}$$

La notion d'itinéraire global revêt en particulier une importance appréciable du fait que c'est précisément la variation de potentiel isobare suivant l'itinéraire global qui détermine l'évolution du processus. La réaction est susceptible de s'effectuer, si $\Delta G < 0$ suivant l'itinéraire global. Suivant certains itinéraires $\Delta G^{(p)}$ peut d'ailleurs être positif, s'il est compensé par les valeurs négatives de ΔG suivant d'autres itinéraires. (Des exemples de ce genre seront envisagés dans le paragraphe 1 du chapitre VI.)

§ 6. Stade limiteur de la réaction complexe

Un système complet d'équations cinétiques décrivant une réaction complexe comportant plusieurs stades comprend, en tant que paramètres indépendants, les constantes de vitesse de tous les stades. Mais, si la réaction est considérée en approximation quasi stationnaire, on voit décroître le nombre de paramètres cinétiques indépendants rentrant dans le système simplifié d'équations cinétiques et par là même se prêtant à la détermination à partir de la dépendance des vitesses vis-à-vis des concentrations. Ce décroissement est

mis en relief par les expressions présentées p. 252 et traduisant la vitesse de disparition de H_2O_2 et celle d'accumulation de O_2 lors de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec les ions fer. Dans ces équations figurent, à titre de paramètres indépendants, k_1 et les rapports k_2/k_3 et k_4/k_5. De la sorte, la vitesse de la réaction ne dépend que de la valeur absolue d'une seule des constantes de vitesse pour les stades, à savoir de k_1.

Si dans une équation cinétique ou dans un système d'équations cinétiques décrivant une réaction chimique complexe figure la valeur absolue de la constante de vitesse pour un seul stade de cette réaction, un tel stade est appelé stade limiteur de la réaction chimique complexe.

Il ressort de ce qui vient d'être dit que la notion de stade limiteur n'est valable que pour une gamme de conditions dans laquelle la méthode des concentrations quasi stationnaire est utilisable.

Dans le cas où la réaction est constituée de plusieurs stades consécutifs irréversibles qui se déroulent avec formation de particules intermédiaires actives, l'équation cinétique peut comporter seulement la constante du premier stade, qui est limiteur, et ne pas comprendre du tout les constantes de vitesse pour les autres stades, même sous une forme de rapports entre elles.

A titre d'exemple on peut envisager une réaction se déroulant schématiquement comme suit :

$$\begin{gathered} A \xrightarrow{k_1} P \\ P + C \xrightarrow{k_2} D \end{gathered} \qquad (V.102)$$

Il est facile de démontrer que si l'inégalité

$$k_1 \ll k_2\,[C] \qquad (V.103)$$

est valable, la réaction peut être considérée en approximation quasi stationnaire. En effet, conformément à (V.92), le temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire de P doit être de l'ordre de $1/k_2\,[C]$. Le taux de transformation de A, pendant ce laps de temps, ne dépasse pas

$$\Delta\,[A] = k_1\,[A]_0\,t = k_1\,[A]_0/k_2\,[C] \qquad (V.104)$$

Afin de pouvoir mettre à profit l'approximation quasi stationnaire, il faut que $\Delta\,[A]$ soit suffisamment faible par rapport à $[A]_0$:

$$\Delta\,[A] \ll [A]_0$$

d'où, compte tenu de (V.104), on déduit directement (V.103).

En approximation quasi stationnaire, les vitesses de formation et de disparition de la particule intermédiaire P sont égales par définition, c.-à-d. que la vitesse du deuxième stade conduisant au produit de la réaction est pratiquement égale à celle du premier stade, et l'équation cinétique du processus s'écrit alors :

$$v_D = k_1\,[A]$$

Etant donné que la réaction présente un seul itinéraire avec équation stœchiométrique résultante

$$A + C \rightarrow D$$

on conçoit que l'équation obtenue est l'unique équation cinétique décrivant le processus en approximation quasi stationnaire, et la constante de vitesse k_2 est inexistante dans cette équation.

La réaction déjà signalée auparavant (p. 150), celle d'iodurationde l'acétone, dans laquelle le premier stade, stade limiteur, consiste dans l'isomérisation de l'acétone conduisant à sa forme énolique, peut servir d'exemple:

$$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3{-}C(OH){=}CH_2$$

La forme énolique réagit ultérieurement, à constante de vitesse élevée, avec I_2:

$$CH_3{-}C(OH){=}CH_2 + I_2 \rightarrow HI + CH_3COCH_2I$$

La vitesse de cette réaction en approximation quasi stationnaire, valable jusqu'aux concentrations très basses en I_2, ne dépend pas de la concentration en I_2 et est décrite par l'équation (II.10).

La même loi cinétique régit la nitration des composés aromatiques: benzène, toluène, xylène, etc., effectuée dans l'acide acétique ou le nitrométhane. Le stade limiteur est en l'occurrence la formation du cation nitronium:

$$CH_3COOH + HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + CH_3COO^- + H_2O$$

qui réagit subséquemment avec le composé aromatique ArH:

$$ArH + NO_2^+ \rightarrow ArNO_2 + H^+$$

La vitesse de la réaction est dans ce cas égale à celle de la formation de NO_2^+, aussi ne dépend-elle pas ni de la concentration en ArH ni de la nature du composé aromatique.

Pourtant, il n'en est ainsi que si la constante de vitesse pour le second stade est suffisamment élevée, c.-à-d. dans le cas où la réactivité des composés aromatiques est suffisamment forte. S'il s'agit des composés aromatiques moins réactifs, tels que le dichlorobenzène, le trichlorobenzène, le carboéthoxybenzène, k_2 devient une quantité faible, le premier stade cesse d'être limiteur et la vitesse de formation des composés nitrés dépend en l'occurrence aussi bien de la concentration en ArH que de la nature du composé aromatique soumis à la nitration.

Si dans la même séquence des réactions (V.102) une relation $k_1 \gg k_2\,[C]$ avait lieu, il s'ensuivrait que la quasi-totalité du corps A aurait le temps de passer en P avant que la réaction de formation de D soit déclenchée et prenne une allure appréciable.

Ainsi, lors de la décarboxylation de l'acide benzoylformique, effectuée dans l'acide sulfurique concentré, le corps de départ se transforme presque instantanément en ion

$$C_6H_5{-}CO{-}COOH + 2H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}CO^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

se décomposant ensuite lentement en CO et le cation $C_6H_5CO^+$ qui s'additionne de H_2O pour donner l'acide benzoïque:

$$C_6H_5-CO-CO^+ \rightarrow C_6H_5-CO^+ + CO$$

$$C_6H_5-CO^+ + H_2O \longrightarrow \left[C_6H_5-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}\begin{matrix} / H \\ \searrow H \end{matrix} \right]^+$$

forme protonée de l'acide benzoïque

Dans ces cas le premier stade peut être considéré indépendamment des stades ultérieurs, alors que l'intermédiaire P peut être considéré comme produit de départ à concentration initiale $[A]_0$.

Si un stade quelconque d'une réaction à un seul itinéraire est réversible, l'équation cinétique comporte, outre la constante de vitesse du stade limiteur, les paramètres cinétiques d'autres stades qui y figurent sous la forme de rapports. A titre d'exemple on peut envisager la même réaction (V.102) dans le cas où le premier stade est réversible:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P$$

$$P + C \xrightarrow{k_2} D$$

La condition d'applicabilité de l'approximation quasi stationnaire est remplie, lorsque l'inégalité

$$\Delta [D] \ll [A]$$

est valable, dans laquelle $\Delta [D]$ représente la variation de concentration de D pendant le laps de temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire de P. L'équation cinétique pour P s'écrivant comme suit:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [P] - k_2 [C] [P]$$

le temps requis pour l'établissement de la concentration quasi stationnaire en P doit être de l'ordre de

$$t \sim \frac{1}{k_{-1} + k_2 [C]} \qquad (V.105)$$

La concentration quasi stationnaire en P est égale à

$$[\bar{P}] = \frac{k_1 [A]}{k_{-1} + k_2 [C]}$$

La vitesse de la réaction se déroulant en régime quasi stationnaire est:

$$v = k_2 [\bar{P}] [C] = \frac{k_1 k_2 [A] [C]}{k_{-1} + k_2 [C]} \qquad (V.106)$$

L'accumulation de D en un laps de temps t ne dépasse pas la valeur de vt, ce qui permet, avec recours à (V.105) et (V.106), de mettre l'inégalité $\Delta[D] \ll [A]$ sous la forme:

$$\frac{k_1 k_2 [C]}{(k_{-1}+k_2 [C])^2} \ll 1$$

ou bien

$$\frac{k_1}{k_2 [C]} \cdot \frac{1}{\left(1+\frac{k_{-1}}{k_2 [C]}\right)^2} \ll 1 \qquad (V.107)$$

Cette inégalité est valable dans le cas où $k_2 [C] \gg k_1$. Le premier stade sera alors le stade limiteur. Si l'on écrit (V.106) sous la forme

$$v = \frac{[A][C]}{\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}+\frac{1}{k_1}[C]}$$

il est facile de se rendre compte que l'équation cinétique comporte, à titre de paramètres indépendants, la constante de vitesse k_1 du stade limiteur et le rapport k_{-1}/k_2.

Si $k_1 \approx k_2 [C]$ ou que $k_1 \gg k_2 [C]$, l'inégalité (V.107) pourra être valable à condition que

$$k_2 [C] \ll k_{-1}$$

Dans ce cas, dans le dénominateur de l'expression (V.106) il faut négliger la quantité $k_2 [C]$, trop petite devant k_{-1}, et l'expression pour la vitesse est:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][C] \qquad (V.108)$$

On constate donc que l'expression pour la vitesse comporte le produit du paramètre cinétique k_2 par le paramètre thermodynamique $K_1 = k_1/k_{-1}$, ce dernier rapport étant la constante d'équilibre du premier stade.

On peut obtenir l'expression (V.108), si l'on suppose *a priori* que tout au long du processus un équilibre thermodynamique se maintient entre A et P, c.-à-d. si l'on suppose que l'équilibre est perturbé d'une façon négligeable par disparition de P absorbé pour la formation du produit de la réaction. Une telle approximation est, elle aussi, mise en œuvre assez fréquemment lors de l'étude de la cinétique des réactions complexes; elle s'appelle *approximation quasi équilibrée.*

En effet, si l'on suppose que tout au long du processus la condition

$$\frac{[P]}{[A]} = K_1$$

est remplie, la vitesse d'accumulation de D s'écrit sous la forme

$$v_D = k_2 [P][C] = K_1 k_2 [A][C]$$

identique à (V.108).

Les rapports entre les constantes de vitesse pour les stades distincts figurent dans les équations cinétiques, obtenues en approximation quasi stationnaire, également dans le cas où la particule intermédiaire active qui prend naissance au cours du stade limiteur réagit subséquemment suivant plusieurs directions. A titre d'exemple on peut envisager une réaction se déroulant schématiquement comme suit :

$$A \xrightarrow{k_0} P$$

$$P + B_1 \xrightarrow{k_1} C_1$$

$$P + B_2 \xrightarrow{k_2} C_2$$

La concentration quasi stationnaire en P est en l'occurrence égale à

$$[\bar{P}] = \frac{k_0 [A]}{k_1 [B_1] + k_2 [B_2]}$$

alors que les vitesses d'accumulation des produits de la réaction sont :

$$v_1 = \frac{k_0 k_1 [A] [B_1]}{k_1 [B_1] + k_2 [B_2]}$$

$$v_2 = \frac{k_0 k_2 [A] [B_2]}{k_1 [B_1] + k_2 [B_2]}$$

c.-à-d. qu'elles dépendent de la valeur absolue de la constante de vitesse pour le stade limiteur k_0 et du rapport entre les constantes de vitesse k_1/k_2.

Il en est ainsi pour les réactions dans lesquelles interviennent des particules intermédiaires actives et qui s'effectuent dans un solvant apte à la réaction avec ces intermédiaires. Ainsi, lorsqu'on opère des réactions donnant lieu à des particules intermédiaires électrophiles, dans l'eau capable de réagir avec les constituants électrophiles, une réaction secondaire avec l'eau (dans la règle, l'hydrolyse des particules intermédiaires) peut se dérouler parallèlement à la réaction principale.

A titre d'un exemple concret on peut envisager la réaction déjà signalée p. 238, celle d'alcoylation de l'ion acétate par une 2-chloréthylamine aromatique qu'est le 4-(N-2-chloréthyl-N-méthylamino)-benzaldéhyde (RCl), cette réaction s'effectuant avec formation d'un cation éthylène-immonium intermédiaire. C'est, en fait, ce dernier qui alcoyle l'ion acétate. Le cation intermédiaire actif R^+ est susceptible, en dehors de la réaction avec l'acétate, de subir une hydrolyse sous l'effet de l'eau pour donner un alcool correspondant. De la sorte, la réaction se déroule suivant le schéma :

$$RCl \xrightarrow{k_0} R^+ + Cl^-$$

$$R^+ + CH_3COO^- \xrightarrow{k_1} CH_3COOR$$

$$R^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} ROH + H^+$$

Le premier stade étant limiteur, on ne parvient à déterminer parmi les paramètres cinétiques que k_0 et le rapport k_1/k_2 (ou le rapport $k_1/a = k_1/k_2\,[H_2O]$, le soi-disant facteur compétitif pour l'ion acétate). De cette manière, on ne réussit à déterminer parmi les données cinétiques que la constante de vitesse pour la formation de la particule intermédiaire active et le rapport entre les constantes de vitesse pour les transformations subséquentes de celle-ci.

Cette dernière règle peut s'étendre, dans certaines limites, à des schémas plus complexes. Par exemple, les équations cinétiques pour la décomposition de H_2O_2 en présence d'ions fer ne comportent, en approximation quasi stationnaire, que le rapport des paramètres cinétiques k_2/k_3 caractérisant les transformations parallèles des radicaux libres $\dot{O}H$ et le rapport des paramètres cinétiques k_4/k_5 caractérisant les transformations parallèles de $H\dot{O}_2$.

§ 7. Réactions complexes intervenant dans les systèmes ouverts

Equations du bilan massique pour les réactions complexes intervenant dans les systèmes ouverts

Comme il a été déjà indiqué au § 1 du présent chapitre, pour une réaction complexe décrite par l'ensemble des équations stœchiométriques (V.2)

$$\sum_{n=1}^{N} x_{ns}X_n = 0 \quad (s = 1, 2, \ldots, S)$$

et comportant S stades dont $q \leqslant S$ sont indépendants linéairement, N vitesses $v^{(n)}$ rapportées à chacun des constituants de la réaction sont liées entre elles par $N - q$ relations linéaires (V.5):

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}v^{(n)} = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots, N-q)$$

Les coefficients A_{in} sont trouvés directement à partir des équations stœchiométriques des stades, ainsi qu'il a été décrit au § 1.

Les relations (V.5) sont applicables aux réactions intervenant dans les systèmes aussi bien ouverts que fermés et donnent la possibilité de nous borner, lors de l'étude de la cinétique d'une réaction complexe, à la détermination des vitesses seulement pour q constituants, étant donné que les autres $N - q$ vitesses peuvent être déduites par calcul avec recours à (V.5).

En partant de ces mêmes relations, on peut obtenir les conditions du bilan massique pour un système ouvert, c.-à-d. les rapports entre les concentrations des constituants, qui s'établissent au cours de la réaction. En effet, pour chacun des constituants d'une réaction

complexe est valable une relation analogue à (IV.64) et (IV.65):

$$\frac{d[X_n]}{dt} = v^{(n)} + \frac{\Delta n_n}{V} - \frac{u}{V}[X_n] \qquad (V.109)$$

où Δn_n est le nombre de moles des constituants X_n admis par unité de temps à un réacteur d'un volume V; u, le volume du mélange réactionnel, soutiré du réacteur par unité de temps. La multiplication de chacune des relations (V.109) par A_{in} et l'addition ultérieure exécutée en tenant compte de (V.5) aboutissent à $N - q$ équations différentielles du type

$$\frac{d\sum_{n=1}^{N} A_{in}[X_n]}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^{N} A_{in}\Delta n_n}{V} - \frac{u}{V}\sum_{n=1}^{N} A_{in}[X_n] \qquad (V.110)$$

Chacune des équations (V.110) peut être soumise à l'intégration pour les conditions initiales $[X_n] = [X_n]_0$ à $t = 0$, ce qui fournit $N - q$ relations:

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}[X_n] = \frac{1}{u}\sum_{n=1}^{N} A_{in}\Delta n_n +$$

$$+ \left(\sum_{n=1}^{N} A_{in}[X_n]_0 - \frac{1}{u}\sum_{n=1}^{N} A_{in}\Delta n_n\right) e^{-\frac{u}{V}t} \qquad (V.111)$$

S'il s'agit d'un réacteur parfaitement agité auquel on admet le mélange réactionnel à une vitesse désignée par u et égale à u unités de volume par unité de temps, le mélange réactionnel contenant les constituants X_n en concentration $[X_n]^0$, les relations (V.111) prennent l'aspect:

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}([X_n]^0 - [X_n]) = \sum_{n=1}^{N} A_{in}([X_n]^0 - [X_n]_0)\, e^{-\frac{u}{V}t}$$

Les vitesses de la réaction rapportées à chacun des constituants pouvant être traduites avec recours aux relations (V.4) par l'intermédiaire des vitesses des stades distincts ou, ce qui revient au même, par l'intermédiaire des concentrations des constituants X_n, les expressions (V.109) constituent un système d'équations différentielles décrivant la dépendance de $[X_n]$ vis-à-vis de t, c.-à-d. la cinétique de la réaction intervenant dans un système ouvert. Afin d'obtenir les équations des courbes cinétiques, il est nécessaire d'intégrer ledit système d'équations différentielles. Il est d'ailleurs permis d'exclure préalablement de ce système les équations différentielles des $N - q$ concentrations avec recours à (V.111), c.-à-d. effectuer, comme s'il s'agissait des réactions complexes intervenant dans un système fermé, l'intégration d'un système pour lequel le nombre d'équations est égal au nombre q de stades indépendants de façon linéaire.

A titre d'exemple on peut envisager un système d'équations décrivant la cinétique de deux réactions consécutives du premier ordre intervenant dans un système ouvert. La réaction peut être représentée par le schéma

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} D$$

Dans cette réaction $N = 3$, $q = S = 2$, $N - q = 1$. Elle présente donc une relation du type (V.5) qui prend l'aspect

$$v_A + v_P + v_D = 0$$

c.-à-d. que tous les $A_{in} = 1$. Pour cette raison, (V.111) s'écrira:

$$[A] + [P] + [D] = \frac{\Delta n_A + \Delta n_P + \Delta n_D}{u} +$$

$$+ \left\{ ([A]_0 + [P]_0 + [D]_0) - \frac{1}{u} (\Delta n_A + \Delta n_P + \Delta n_D \right\} e^{-\frac{u}{V} t} \quad \text{(V.112)}$$

Dans un cas particulier, lorsque dans le réacteur est amené un mélange ne contenant que le corps de départ et qu'au premier moment les produits de la réaction sont inexistants dans le réacteur, (V.112) sera:

$$[A] + [P] + [D] = \frac{\Delta n_A}{u} + \left([A]_0 - \frac{1}{u} \Delta n_A \right) e^{-\frac{u}{V} t} \quad \text{(V.113)}$$

Afin de pouvoir décrire la cinétique de la réaction, il est nécessaire de faire appel à deux équations différentielles, notamment celles pour A et P, qui revêtent l'aspect

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V} [A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [P] + \frac{\Delta n_P}{V} - \frac{u}{V} [P] \quad \text{(V.114)}$$

Régime stationnaire des réactions complexes intervenant dans un système ouvert

Comme il a été démontré au § 3 du chapitre IV, la réaction du premier ordre servant d'exemple, le déroulement d'une réaction dans un système ouvert aboutit à l'établissement, au bout d'un certain laps de temps, d'un régime stationnaire de la réaction, pendant lequel les concentrations des constituants dans le réacteur ne varient plus. L'établissement d'un régime stationnaire survient également dans les réactions complexes. Le système d'équations différentielles (V.109) se voit alors transformer en un système d'équations algébriques par rapport aux grandeurs inconnues $[X_n]_{st}$:

$$v^{(n)} ([X_1]_{st}, [X_2]_{st} \ldots [X_N]_{st}) + \frac{\Delta n_n}{V} - \frac{u}{V} [X_n]_{st} = 0 \quad \text{(V.115)}$$

Vu ce qui vient d'être dit plus haut il suffit d'écrire les équations de ce genre pour q constituants.

Le système des relations du bilan (V.111) prend l'aspect:

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}[X_n] = \frac{1}{u} \sum_{n=1}^{N} A_{in}\Delta n_n$$

et dans un cas particulier, lorsque dans le réacteur est amené, à une vitesse volumique u, un mélange réactionnel contenant les constituants X_n en concentration $[X_n]^0$, il s'écrit sous la forme

$$\sum_{n=1}^{N} A_{in}([X_n]_{st} - [X_n]^0) = 0$$

semblable aux relations (V.11) du bilan massique pour un système fermé, à cette seule différence que le rôle des concentrations initiales est joué par les concentrations des constituants du mélange amené au réacteur. Le système d'équations (V.115) ne comportant pas de concentrations initiales des constituants présents dans le réacteur, les concentrations stationnaires ne dépendent pas des concentrations initiales et ne sont déterminées que par les conditions de déroulement du processus et par les vitesses d'admission des constituants dans le réacteur et de leur évacuation du réacteur *.

C'est ainsi que s'il s'agit de deux réactions consécutives du premier ordre, le système d'équations différentielles (V.114) devient un système d'équations algébriques relativement aux concentrations stationnaires de A et P, $[A]_{st}$ et $[P]_{st}$:

$$-k_1[A]_{st} + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A]_{st} = 0$$

$$k_1[A]_{st} - k_2[P]_{st} + \frac{\Delta n_P}{V} - \frac{u}{V}[P]_{st} = 0$$

La résolution du système en question par rapport à $[A]_{st}$ et $[P]_{st}$ fournit les relations

$$[A]_{st} = \frac{\Delta n_A}{k_1 V + u} \qquad (V.116)$$

$$[P]_{st} = \frac{k_1 V \Delta n_A + \Delta n_P (k_1 V + u)}{(k_1 V + u)(k_2 V + u)} \qquad (V.117)$$

L'expression (V.116) pour $[A]_{st}$ est identique à l'expression (IV.71) obtenue pour la concentration stationnaire du corps initial dans une réaction irréversible du premier ordre.

---

* S'il s'agit de réactions assez complexes, comportant des stades du deuxième ordre ou d'ordres supérieurs, le système d'équations algébriques (V.115) peut avoir plusieurs solutions. On en déduit que dans des conditions données et pour les vitesses prescrites d'admission des constituants du mélange dans le réacteur et de leur évacuation du réacteur plusieurs régimes stationnaires discrets variés peuvent exister. Si tel est le cas, un régime ou un autre sera réalisé en fonction des valeurs des concentrations initiales qu'ont les constituants présents dans le réacteur. A chaque régime stationnaire correspond un domaine des concentrations initiales, en partant duquel ce régime stationnaire peut être atteint.

Si le réacteur reçoit, à une vitesse volumique u, un mélange initial ne contenant que A en concentration $[A]^0$, c.-à-d. que $\Delta n_A = u[A]^0$, $\Delta n_P = \Delta n_D = 0$, (V.116) et (V.117) prendront l'aspect:

$$[A]_{st} = \frac{u\,[A]^0}{k_1 V + u} \qquad (V.118)$$

$$[P]_{st} = \frac{k_1 V\,[A]^0\,u}{(k_1 V + u)\,(k_2 V + u)} \qquad (V.119)$$

La concentration stationnaire en produit de la réaction D peut être trouvée à partir de la relation du bilan qui, dans le cas où $\Delta n_A = u\,[A]^0$, $\Delta n_P = \Delta n_D = 0$, s'écrit:

$$[A]_{st} + [P]_{st} + [D]_{st} = [A]^0$$

d'où, compte tenu de (V.118) et (V.119), on a:

$$[D]_{st} = \frac{k_1 k_2 V^2\,[A]^0}{(k_1 V + u)\,(k_2 V + u)} \qquad (V.120)$$

Nous avons déjà indiqué p. 186 que la dépendance de la concentration stationnaire des constituants du mélange réactionnel vis-à-vis de la vitesse d'admission et d'évacuation des réactifs est une des caractéristiques essentielles d'une réaction intervenant dans un système ouvert. Cette question sera traitée ci-dessous en ce qui concerne les réactions complexes, en envisageant notamment le cas où l'admission et l'évacuation des réactifs sont réglées par la modification de la vitesse volumique u avec laquelle, dans un réacteur contenant un volume constant du mélange réactionnel, est amené un mélange à concentration $[A]^0$ en corps de départ.

Il a été démontré p. 186 que s'il s'agit d'une réaction du premier ordre, la concentration stationnaire en corps initial croît et la concentration stationnaire en produit de la réaction décroît avec l'augmentation de u. Il est facile de se rendre compte qu'il en est ainsi également dans un cas plus complexe de deux réactions consécutives du premier ordre. En effet, la différentiation de (V.118) et de (V.120) par rapport à u fournit

$$\frac{d\,[A]_{st}}{du} = \frac{k_1 V\,[A]^0}{(k_1 V + u)^2} > 0$$

$$\frac{d\,[D]_{st}}{du} = -\frac{k_1 k_2 V^2\,[A]^0\,[2u + (k_1 + k_2)\,V]}{(k_1 V + u)^2\,(k_2 V + u)^2} < 0$$

En même temps, la dépendance de la concentration stationnaire en produit intermédiaire de la réaction envers la vitesse volumique u d'admission du mélange réactionnel a un caractère extrémal. Il ressort effectivement de (V.119) que

$$\frac{d\,[P]_{st}}{du} = \frac{k_1 V\,[A]^0\,(k_1 k_2 V^2 - u^2)}{(k_1 V + u)^2\,(k_2 V + u)^2}$$

et, par conséquent, $[P]_{st}$ en tant que fonction de u possède un maximum pour

$$u = V\sqrt{k_1k_2}$$

La dépendance extrémale de la concentration stationnaire envers u est un caractère commun aux composés intermédiaires et se manifeste aussi dans les réactions plus complexes. La figure 68 présente à titre d'illustration la dépendance de la concentration stationnaire

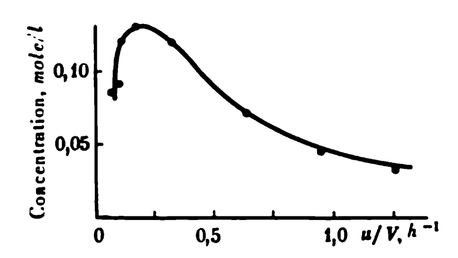


Fig. 68. Dépendance de la concentration stationnaire en hydroxyperoxyde vis-à-vis du débit volumique de n-décane lors de l'oxydation du n-décane, effectuée à 140° C dans un système ouvert (selon Maïzous, Skibida, Emanuel)

de l'hydroxyperoxyde, produit intermédiaire résultant de l'oxydation du n-décane par l'oxygène moléculaire, envers la vitesse volumique d'admission du n-décane dans un réacteur parfaitement agité. On voit dans le dessin que la dépendance passe par un maximum.

Lorsqu'on opère dans un réacteur parfaitement agité un processus technologique quelconque, une des caractéristiques importantes de celui-ci sera le rendement en produit désiré par unité de temps, qui est égal au produit de la vitesse volumique d'évacuation u du mélange réactionnel du réacteur par la concentration en produit désiré présent dans le réacteur. Etant donné que

$$v_f^{(i)} - v_d^{(i)} - \frac{uc_i}{V} = 0$$

où $v_f^{(i)}$, $v_d^{(i)}$ représentent respectivement les vitesses de formation et de disparition du produit présent dans le réacteur ; c_i, la concentration stationnaire de celui-ci dans le réacteur, le rendement sera :

$$uc_i = (v_f^{(i)} - v_d^{(i)})\, V$$

Pour les réactions des types simples la vitesse de formation du produit croît d'une façon monotone avec l'augmentation de la concentration en corps initial dans le réacteur, cette dernière croissant avec l'augmentation de u. De ce fait, le rendement en produit de la réaction par unité de temps s'élève avec l'accélération de u. C'est

ainsi que pour le produit B de la réaction du premier ordre, conformément à (IV.72) et compte tenu de ce que

$$u\,[\mathrm{B}]_{\mathrm{st}}=\frac{kV\,[\mathrm{A}]^0\,u}{kV+u}$$

on déduit que le rendement en B par unité de temps croît avec l'augmentation de la vitesse d'admission du mélange réactionnel dans le réacteur, tendant vers la valeur limite

$$\lim_{u\to\infty} u\,[\mathrm{B}]_{\mathrm{st}}=kV\,[\mathrm{A}]^0$$

Pour un produit résultant de plusieurs stades consécutifs il existe une valeur optimale de u assurant un rendement maximal en produit par unité de temps. C'est ainsi que pour le produit D résultant de deux réactions consécutives du premier ordre, le rendement est égal à

$$u\,[\mathrm{D}]_{\mathrm{st}}=v_{\mathrm{D}}V=k_2V\,[\mathrm{P}]_{\mathrm{st}}$$

et la dépendance du rendement vis-à-vis de u est déterminée par celle de $[\mathrm{P}]_{\mathrm{st}}$ envers u. Cette dernière a un caractère extrémal, la valeur maximale de $[\mathrm{P}]_{\mathrm{st}}$ étant atteinte pour $u = V\sqrt{k_1k_2}$. De façon correspondante, un rendement maximal en D par unité de temps est rendu possible justement à cette valeur.

Equations des courbes cinétiques pour deux réactions consécutives du premier ordre intervenant dans un réacteur parfaitement agité

Durant un certain laps de temps précédant l'établissement d'un régime stationnaire, il se produit dans un réacteur parfaitement agité une variation des concentrations en constituants du mélange réactionnel et l'on peut construire les courbes cinétiques du processus (traduisant la dépendance, envers le temps, de la concentration en constituant quelconque présent dans le réacteur). Les courbes cinétiques peuvent être obtenues pour la première période de fonctionnement du réacteur ou bien pour une transition d'un régime stationnaire à un autre, due à une modification du régime de fonctionnement du réacteur. Les courbes cinétiques en question peuvent d'ailleurs différer de celles obtenues pour un système fermé.

Nous allons examiner dans ce qui suit quelques principes cinétiques régissant le déroulement de deux réactions consécutives du premier ordre dans un réacteur parfaitement agité au cas où $\Delta n_{\mathrm{A}} = u\,[\mathrm{A}]^0$, $\Delta n_{\mathrm{P}} = \Delta n_{\mathrm{D}} = 0$. Le système d'équations différentielles (V.114) prend en l'occurrence l'aspect :

$$\frac{d\,[\mathrm{A}]}{dt}=-k_1\,[\mathrm{A}]+\frac{u}{V}\,[\mathrm{A}]^0-\frac{u}{V}[\mathrm{A}] \qquad (\mathrm{V}.121)$$

$$\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt}=k_1\,[\mathrm{A}]-k_2\,[\mathrm{P}]-\frac{u}{V}\,[\mathrm{P}] \qquad (\mathrm{V}.122)$$

L'intégration de (V.121) pour les conditions initiales $[A] = [A]_0$ à $t = 0$ fournit l'équation de la courbe cinétique pour A:

$$[A] = [A]_{st} + ([A]_0 - [A]_{st})\, e^{-\left(k_1 + \frac{u}{V}\right)t} \tag{V.123}$$

où $[A]_{st}$ est déterminé à partir de (V.118). Il ressort de (V.123) que [A] varie de façon monotone à partir de $[A]_0$ jusqu'à $[A]_{st}$.

La substitution de (V.123) dans (V.122) et l'intégration de l'équation différentielle linéaire ainsi obtenue, pour les conditions initiales $[P] = [P]_0$ à $t = 0$, fournit l'équation de la courbe cinétique pour P:

$$[P] = [P]_{st} + \frac{k_1([A]_0 - [A]_{st})}{k_2 - k_1} e^{-\left(k_1 + \frac{u}{V}\right)t} + \left\{ [P]_0 + [P]_{st} - \frac{k_1([A]_0 - [A]_{st})}{k_2 - k_1} \right\} e^{-\left(k_2 + \frac{u}{V}\right)t} \tag{V.124}$$

où $[P]_{st}$ est déterminé d'après (V.119). Cette courbe cinétique peut avoir un point extrémal. La condition d'existence de l'extrémum est l'existence d'une valeur positive de t répondant à la condition

$$\frac{d[P]}{dt} = -\left(k_1 + \frac{u}{V}\right) \frac{k_1([A]_0 - [A]_{st})}{k_2 - k_1} e^{-\left(k_1 + \frac{u}{V}\right)t} - \left(k_2 + \frac{u}{V}\right) \frac{([P]_0 - [P]_{st})(k_2 - k_1) - k_1([A]_0 - [A]_{st})}{k_2 - k_1} e^{-\left(k_2 + \frac{u}{V}\right)t} = 0$$

On peut récrire cette dernière relation sous la forme:

$$\frac{k_2 + \frac{u}{V}}{k_1 + \frac{u}{V}} \left(1 - \frac{k_2 - k_1}{k_1} \cdot \frac{[P]_0 - [P]_{st}}{[A]_0 - [A]_{st}}\right) = e^{(k_2 - k_1)t} \tag{V.125}$$

Il est facile de démontrer qu'un extrémum existera toujours sur une courbe cinétique correspondant à la transition entre deux régimes stationnaires différant par les vitesses volumiques d'admission du mélange contenant le corps de départ en concentration $[A]^0$. Si l'on désigne par u_0 et u respectivement les vitesses volumiques répondant aux régimes stationnaires initial et final, on aura au moment de changement de régime, c.-à-d. au moment de passage de la vitesse volumique u_0 à la vitesse volumique u, conformément à (V.118) et (V.119):

$$[A]_0 = \frac{u_0 [A]^0}{k_1 V + u_0}$$

$$[P]_0 = \frac{k_1 V [A]^0 u_0}{(k_1 V + u_0)(k_2 V + u_0)}$$

Il est facile de se rendre compte, au moyen de transformations peu complexes, que

$$[\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]_{st}=k_1V\,[\mathrm{A}]^0\frac{u_0-u}{(k_1V+u_0)\,(k_1V+u)}$$

$$[\mathrm{P}]_0-[\mathrm{P}]_{st}=k_1V\,[\mathrm{A}]^0\frac{(u_0-u)\,(k_1k_2V^2-u_0u)}{(k_1V+u_0)\,(k_1V+u)\,(k_2V+u_0)\,(k_2V+u)}=$$

$$=\frac{([\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]_{st}\,(k_1k_2V^2-u_0u)}{(k_2V+u_0)\,(k_2V+u)}$$

ce qui permet de mettre (V.125) sous la forme:

$$\frac{k_1k_2V+u_0k_2}{k_1k_2V+u_0k_1}=e^{(k_2-k_1)t} \qquad \text{(V.126)}$$

Il est facile de remarquer que pour $k_2>k_1$ le numérateur figurant dans le premier membre de (V.126) est supérieur au dénominateur, c.-à-d. que le premier membre de l'égalité est supérieur à l'unité, alors que pour $k_2<k_1$ il y a une relation inverse. Il s'ensuit qu'il existe, quel que soit le rapport entre k_1 et k_2, une valeur positive de t satisfaisant à (V.126), et la dépendance [P] (t) possède un extrémum.

Au point de vue de l'allure des courbes cinétiques, deux cas peuvent se présenter : un « faux départ » et un « dépassement » de la courbe cinétique.

On dit que la courbe cinétique présente un « faux départ », si la première variation que subit la concentration du corps et qui est due au changement de régime de fonctionnement du réacteur est contraire à la direction dans laquelle se trouve la valeur stationnaire du corps, correspondant au nouveau régime.

La valeur de la dérivée $d\,[\mathrm{P}]/dt$ au premier moment, lorsque $[\mathrm{P}]=[\mathrm{P}]_0$, $[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_0$ (lors du changement de régime d'admission du réactif), conformément à (V.122), est égale à

$$\left(\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt}\right)_{t=0}=k_1\,[\mathrm{A}]_0-k_2\,[\mathrm{P}]_0-\frac{u}{V}\,[\mathrm{P}]_0$$

Etant donné que, immédiatement avant le changement de régime, le réacteur était à l'état stationnaire correspondant à la vitesse d'admission u_0 du réactif, la relation

$$k_1\,[\mathrm{A}]_0-k_2\,[\mathrm{P}]_0-\frac{u_0}{V}\,[\mathrm{P}]_0=0$$

était valable. Par conséquent,

$$\left(\frac{d\,[\mathrm{P}]}{dt}\right)_{t=0}=\frac{[\mathrm{P}]_0}{V}\,(u_0-u) \qquad \text{(V.127)}$$

et le signe de la dérivée $d\,[\mathrm{P}]/dt$ au premier moment, c.-à-d. le sens de la variation que subit la concentration du réactif, est déterminé par le signe de la différence u_0-u. La dépendance [P] (u) présentant un extrémum, il est facile de choisir les valeurs de u_0 et u pour

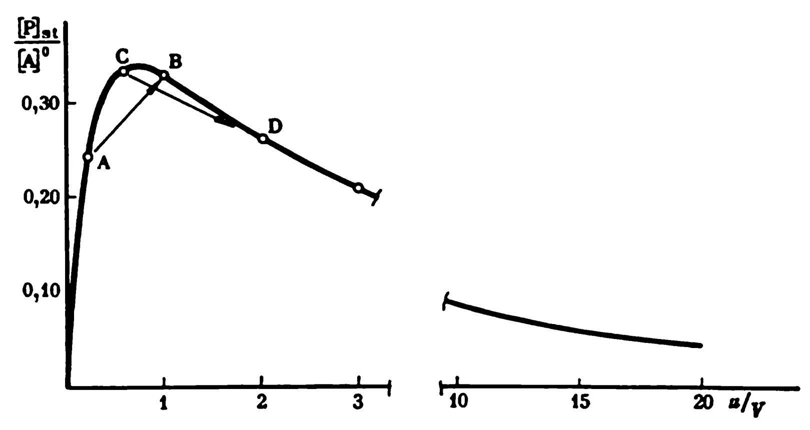


Fig. 69. Dépendance de la concentration stationnaire relative $[P]_{st}/[A]^0$ vis-à-vis de la vitesse volumique relative d'admission u/V d'une solution du corps initial pour une réaction avec $k_1 = 1$, $k_2 = 0,5$, dépendance calculée à partir de (V.119)

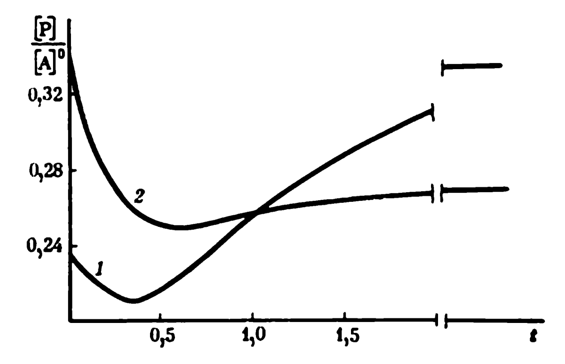


Fig. 70. Courbes cinétiques calculées à partir de (V.124) et décrivant la transition entre les régimes stationnaires A et B de la figure 69 (courbe *1*) et C et D (courbe *2*) (voir les points A, B, C, D dans la figure 69)

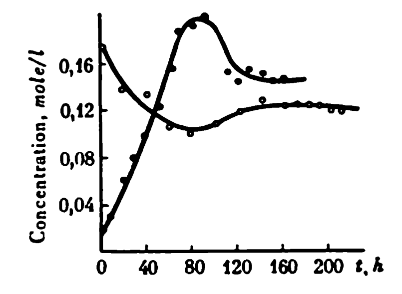


Fig. 71. Courbes cinétiques traduisant l'accumulation de l'hydroxyperoxyde lors de l'oxydation du *n*-décane à 140 °C dans un système ouvert (selon Maïzous, Skibida, Emanuel)

lesquelles $[P]_{st} > [P]_0$, si $u > u_0$. Selon (V.127), la dérivée $(d\,[P]/dt)_{t=0}$ est alors négative, c.-à-d. que la concentration en corps intermédiaire se met d'abord à diminuer puis, ayant passé par un minimum, va croissant jusqu'à une nouvelle valeur stationnaire de $[P]_{st}$, supérieure à la valeur primitive.

D'une façon analogue, un « faux départ » peut être observé lors de la transition d'une valeur stationnaire plus haute à une valeur stationnaire plus basse, autrement dit pour $[P]_{st} < [P]_0$ sous réserve que $u < u_0$. Dans ce cas, la concentration en P, avant d'acquérir une valeur plus basse, croîtra d'abord jusqu'à une certaine valeur maximale.

Si $[P]_{st} > [P]_0$ et que $u < u_0$, on aura, conformément à (V.127), $(d\,[P]/dt)_{t=0} > 0$ et la concentration en P se met d'entrée à croître, c.-à-d. que le « faux départ » n'existe pas. Toutefois, sur la courbe cinétique $[P]\,(t)$ il y a quand même un extrémum (un maximum en l'occurrence), c.-à-d. qu'avant que soit atteinte la valeur stationnaire, la concentration en P dépassera cette valeur pour ne s'abaisser qu'ensuite, d'une façon asymptotique, jusqu'à la valeur de $[P]_{st}$. On assiste donc à un « dépassement » de la courbe cinétique au-delà de la valeur stationnaire. Un « dépassement » similaire avec un minimum sur la courbe cinétique sera observé dans le cas où $[P]_{st} < [P]_0$, $u > u_0$.

La figure 69 présente à titre d'illustration la dépendance de $[P]_{st}/[A]^0$ vis-à-vis de u/V, calculée d'après (V.119) pour deux réactions consécutives du premier ordre avec $k_1 = 1$, $k_2 = 0{,}5$ (ces constantes étant exprimées dans les mêmes unités que u/V). La figure 70 présente les courbes cinétiques traduisant la transition entre deux régimes stationnaires, courbes calculées d'après (V.124) : l'une pour la transition entre les régimes correspondant aux points A et B (voir fig. 69), l'autre pour la transition du régime représenté par le point C au régime correspondant au point D. Dans le premier cas, la condition $[P]_{st} > [P]_0$ pour $u > u_0$ est remplie et, conformément à ce qui vient d'être dit plus haut, la courbe cinétique *1* de la figure 70, décrivant cette transition, présente un « faux départ ». Dans le second cas, $[P]_{st} < [P]_0$ pour $u > u_0$ et la courbe cinétique (courbe *2*) présente un « dépassement ».

La figure 71 donne à titre d'un exemple expérimental les courbes cinétiques avec des « dépassements » pour l'hydroxyperoxyde, produit intermédiaire résultant de l'oxydation du *n*-décane par l'oxygène moléculaire.

CHAPITRE VI

INDUCTION ET CATALYSE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

§ 1. Réactions conjuguées

Un grand nombre de réactions chimiques s'effectuent avec formation de particules intermédiaires actives. Aux températures auxquelles la vitesse de formation et, partant, la concentration de ces particules actives sont faibles, la réaction chimique globale se déroule, elle aussi, à une vitesse très peu élevée, voire pratiquement nulle dans certains cas. Toutefois, la réaction peut être déclenchée ou considérablement accélérée, si l'on parvient à augmenter la concentration en particules intermédiaires actives à l'aide d'un autre phénomène quelconque, notamment par suite du déroulement dans le même système d'une autre réaction ou sous l'effet de la lumière, d'une radiation ionisante, d'une décharge électrique, etc. Le premier des procédés énumérés de promotion des réactions chimiques sera envisagé dans le présent paragraphe.

Il arrive souvent dans la pratique chimique que le déroulement d'une réaction provoque (induit) une autre réaction intervenant dans le même système et irréalisable en l'absence de la première.

C'est ainsi que la synthèse des amides opérée en solution aqueuse à partir d'un acide et d'une amine

$$X_1COOH + NH_2X_2 \rightarrow X_1CO-NHX_2 + H_2O$$

ne se déroule pas spontanément à une vitesse mesurable. Pourtant, si l'on ajoute au système le carbodiimide, composé capable de s'additionner de l'eau avec formation d'une urée substituée correspondante

$$X_3-N=C=N-X_4 + H_2O \rightarrow X_3-NH-CO-NH-X_4$$

la synthèse de l'amide interviendra simultanément avec l'hydratation du carbodiimide.

L'acide iodhydrique ne s'oxyde pas directement par l'acide chromique.

Toutefois, si l'on introduit dans le système l'oxyde ferreux FeO qui est susceptible de réagir directement sur l'acide chromique suivant le schéma:

$$6FeO + 2H_2CrO_4 \rightarrow 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O$$

l'oxydation de HI sera déclenchée parallèlement à celle de FeO.

Le phénomène consistant en ce qu'une réaction se déroulant spontanément dans un système provoque (induit) une autre réaction intervenant dans le même système et irréalisable en l'absence de la première est appelé *induction chimique*.

Deux réactions dont l'une induit le déroulement de l'autre sont appelées *réactions conjuguées*.

L'induction chimique n'est possible que si les deux réactions conjuguées sont complexes, c.-à-d. qu'elles comportent plusieurs stades élémentaires. Une réaction élémentaire ne peut être induite par une autre réaction. Cette conclusion est tirée de la règle du déroulement indépendant des réactions élémentaires, selon laquelle la constante de vitesse d'une réaction élémentaire ne dépend pas du déroulement simultané dans le même système d'autres processus chimiques.

Le phénomène d'induction chimique a été étudié en détail par Chilov, les réactions d'oxydation conjuguées ayant fait l'objet de cette étude. Chilov a proposé une explication dudit phénomène. Selon lui, l'induction chimique serait attribuable au fait que les réactions conjuguées s'effectuent avec formation de corps intermédiaires actifs communs.

C'est ainsi que le benzène est inapte à réagir directement avec H_2O_2 en solution aqueuse. Toutefois, si l'on ajoute à la solution un sel ferreux, une oxydation du benzène en phénol et diphényle sera déclenchée dans le système, parallèlement à celle des ions Fe^{2+} en Fe^{3+}. Ce phénomène est dû au fait que la réaction de H_2O_2 avec Fe^{2+} fournit des radicaux libres OH:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{2+} + \dot{O}H$$

qui réagissent avec un second ion Fe^{2+}:

$$Fe^{2+} + \dot{O}H \rightarrow FeOH^{2+}$$

En présence de benzène les radicaux libres $\dot{O}H$ sont, en outre, susceptibles de réagir avec C_6H_6, en arrachant un atome H:

$$C_6H_6 + \dot{O}H \rightarrow \dot{C}_6H_5 + H_2O$$

Les phényles libres qui en résultent recombinent soit avec $\dot{O}H$, soit entre eux, pour donner respectivement le phénol et le diphényle:

$$\dot{C}_6H_5 + \dot{O}H \rightarrow C_6H_5OH$$

$$2\dot{C}_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5$$

L'induction est due au fait que les deux réactions — l'oxydation tant de C_6H_6 que de Fe^{2+} — s'effectuent avec formation des particules intermédiaires actives communes que sont les radicaux libres $\dot{O}H$.

Dans l'exemple signalé plus haut, celui de la synthèse de l'amide, l'hydratation du carbodiimide en présence d'acide carboxylique se déroule essentiellement suivant le schéma:

$$X_1COOH + X_3-N=C=N-X_4 \rightarrow X_3-NH-\underset{\underset{(R)}{OCOX_1}}{\underset{|}{C}}=N-X_4 \qquad (VI.1)$$

$$X_3-NH-\underset{\underset{(R)}{OCOX_1}}{\underset{|}{C}}=N-X_4 + H_2O \rightarrow X_3-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-X_4 + X_1COOH \qquad (VI.2)$$

avec formation d'un intermédiaire: un ester de l'acide et de la forme énolique de l'urée (R), O-acylisourée. Cette dernière est susceptible de réagir avec l'amine pour donner l'amide:

$$X_3-NH-\underset{OCOX_1}{\underset{|}{C}}=N-X_4 + NH_2X_2 \rightarrow X_1CONHX_2 + X_3-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-X_4 \qquad (VI.3)$$

En l'occurrence l'induction est due au fait que l'hydratation du carbodiimide et la synthèse de l'amide s'effectuent avec formation d'un seul et même produit intermédiaire.

L'induction, par addition de FeO, de l'oxydation de HI par l'acide chromique peut être interprétée comme le résultat de la formation, lors de la réaction entre FeO et H_2CrO_4, d'un dérivé intermédiaire actif du fer sous une forme oxydée supérieure (on suppose que ce fer présente un degré d'oxydation 5, Fe^V) qui est en mesure d'oxyder tant FeO en Fe_2O_3 que HI en I_2:

$$FeO + H_2CrO_4 \rightarrow \frac{1}{2} Cr_2O_3 + Fe^V$$

$$2FeO + Fe^V \rightarrow \frac{3}{2} Fe_2O_3$$

$$Fe^V + 2HI \rightarrow \frac{1}{2} Fe_2O_3 + I_2$$

Le constituant dont la réaction avec l'un des corps de départ induit la transformation d'un autre corps de départ est appelé *inducteur*; le corps de départ réagissant avec l'inducteur est appelé *acteur*. Le corps dont la transformation, conjointement avec l'acteur, n'est possible qu'à la faveur de l'induction chimique est appelé *accepteur*.

Dans un des exemples précités, à savoir l'oxydation du benzène en phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence de Fe^{2+}, l'acteur est représenté par H_2O_2; l'inducteur, par Fe^{2+}; l'accepteur, par C_6H_6. Dans l'oxydation conjuguée de l'iodure d'hydrogène par l'acide chromique en présence de FeO, H_2CrO_4 fait office d'acteur; FeO, d'inducteur; HI, d'accepteur. Dans la formation de la fonction

amide, le carbodiimide est l'inducteur; l'acide carboxylique, l'acteur; l'amine, l'accepteur.

Le schéma le plus simple de la réaction conjuguée peut s'écrire comme suit :

$$A + I \xrightarrow{k_0} R \tag{VI.4}$$

$$R + mI \xrightarrow{k_1} (m+1)B \tag{VI.5}$$

$$R + C \xrightarrow{k_2} D + B \tag{VI.6}$$

où A est l'acteur; I, l'inducteur; B, le produit de la transformation de l'inducteur; C, l'accepteur; D, le produit de la transformation de l'accepteur; R, le produit intermédiaire commun; m, le nombre de molécules d'inducteur absorbées supplémentairement par la réaction avec le produit intermédiaire. Dans les cas envisagés, pour l'oxydation de FeO par l'acide chromique $m = 2$, pour la synthèse des amides induite par le carbodiimide $m = 0$, pour l'oxydation du benzène par le peroxyde d'hydrogène $m = 1$.

Dans le cas général, la réaction (VI.5) peut être complexe, k_1 étant alors la constante de vitesse effective ou la constante de vitesse pour le stade limiteur du système des réactions en question.

Les réactions conjuguées se déroulent comme un processus à deux itinéraires, si elles ne sont pas compliquées par des phénomènes secondaires. L'un des itinéraires représente la réaction en l'absence d'accepteur (itinéraire inducteur), l'autre représente l'itinéraire suivi par la transformation de l'accepteur (itinéraire induit). Dans le schéma (VI.4)-(VI.6) le premier itinéraire est constitué par les réactions (VI.4) et (VI.5); le second, par les réactions (VI.4) et (VI.6).

Les équations résultantes des itinéraires sont :

$$A + (m+1)I \rightarrow (m+1)B$$
$$A + I + C \rightarrow D + B$$

Dans un tel schéma, la vitesse globale suivant les deux itinéraires est conditionnée par la formation de R, c.-à-d. par la réaction (VI.4) :

$$v^{(1)} + v^{(2)} = k_0 [A] [I] \tag{VI.7}$$

Cette grandeur est égale à la vitesse de disparition de l'acteur

$$v^{(1)} + v^{(2)} = -v_A \tag{VI.8}$$

Le rapport entre les vitesses de déroulement suivant les deux itinéraires sera :

$$\frac{v^{(1)}}{v^{(2)}} = \frac{k_1 [R] [I]^n}{k_2 [R] [C]} = \frac{k_1 [I]^n}{k_2 [C]}$$

où n est l'ordre partiel de la réaction (VI.5) rapporté à l'inducteur. Il s'ensuit que

$$v^{(1)} = \frac{k_0 k_1 [A] [I]^{n+1}}{k_1 [I]^n + k_2 [C]} \tag{VI.9}$$

$$v^{(2)} = \frac{k_0 k_2 [A] [I] [C]}{k_1 [I]^n + k_2 [C]} \tag{VI.10}$$

La grandeur $v^{(2)}$ est la vitesse de disparition de l'accepteur v_C ou la vitesse d'accumulation du produit de sa transformation v_D. La grandeur $v^{(1)}$ peut être déterminée à partir de la vitesse de disparition de l'acteur v_A avec recours à (VI.7) :

$$v^{(1)} = -v_A - v^{(2)} = v_C - v_A \tag{VI.11}$$

Dans l'expression pour les vitesses de disparition $v^{(1)}$ et $v^{(2)}$ figurent la quantité k_0 et le rapport entre les constantes de vitesse pour les réactions (VI.5) et (VI.6) : k_1/k_2. Il s'ensuit que le stade (VI.4) est le stade limiteur du processus global.

Conformément aux équations résultantes des itinéraires, la vitesse de la réaction rapportée à l'inducteur est égale à

$$-v_I = (m+1)\, v^{(1)} + v^{(2)}$$

et, compte tenu de (VI.8) et (VI.11), elle peut être traduite par les vitesses de la réaction rapportées à l'acteur et à l'accepteur :

$$v_I = (m+1)\, v_A - m v_C$$

On en déduit une relation du bilan, liant entre elles les concentrations en acteur, accepteur et inducteur :

$$[I]_0 - [I] = (m+1)\,([A]_0 - [A]) - m\,([C]_0 - [C])$$

Après avoir trouvé par voie expérimentale la dépendance des vitesses de la réaction, rapportées à deux d'entre ces trois constituants, vis-à-vis des concentrations en ceux-ci, on peut trouver $v^{(1)}$ et $v^{(2)}$ en tant que fonctions de ces concentrations puis déterminer, avec recours à (VI.9) et (VI.10), l'ordre de la réaction (VI.5) rapporté à l'inducteur et les paramètres cinétiques k_0 et k_1/k_2. Au lieu de la concentration de l'inducteur on peut mesurer celle du produit de sa transformation B, et au lieu de la concentration de l'accepteur, celle du produit D.

En tant que mesure d'efficacité de l'induction chimique on se sert d'habitude d'une grandeur dite *facteur d'induction*, qui est le rapport entre les vitesses de disparition de l'accepteur et de l'inducteur :

$$\Phi = \frac{v_C}{v_I}$$

Pour le schéma modèle qui vient d'être envisagé le facteur d'induction est égal à

$$\Phi = \frac{v^{(2)}}{(m+1)\, v^{(1)} + v^{(2)}} = \frac{k_2 [C]}{(m+1)\, k_1 [I]^n + k_2 [C]}$$

De la sorte, le facteur d'induction pour le schéma en question est une quantité qui va croissant à partir de zéro jusqu'à l'unité au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en accepteur. La valeur limite du facteur d'induction Φ_∞ est atteinte, lorsque le processus est entièrement engagé dans le second itinéraire (induit).

Dans le cas général, la valeur limite du facteur d'induction est égale au rapport entre les coefficients stœchiométriques de l'accepteur et de l'inducteur dans l'équation résultante pour l'itinéraire induit. Ainsi, dans le cas envisagé de l'induction par le carbodiimide de la synthèse d'un amide à partir d'un acide et d'une amine, l'équation de l'itinéraire induit peut s'écrire:

$$X_1COOH + X_3-N=C=N-X_4 + NH_2X_2 \rightarrow X_1CONHX_2 + X_3-NH-CO-NH-X_4$$

et le facteur d'induction variera de 0 à 1 au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration en amine.

Quant à l'oxydation de HI par l'acide chromique, induite par FeO, l'itinéraire induit est décrit par l'équation

$$H_2CrO_4 + FeO + 2HI \rightarrow \frac{1}{2}Cr_2O_3 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 + I_2$$

et le facteur d'induction peut varier de 0 à 2.

L'équation résultante de l'oxydation du benzène en phénol par le peroxyde d'hydrogène, induite par Fe^{2+}, revêt l'aspect:

$$2H_2O_2 + 2Fe^{2+} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + H_2O + 2FeOH^{2+}$$

et, de ce fait, le facteur d'induction varie de 0 à $^1/_2$.

Il ressort de ce qui vient d'être dit qu'une forme plus générale de présentation des équations résultantes pour les itinéraires des réactions conjuguées est la suivante:

$$A + (m+1)\,I \rightarrow (m+1)\,B$$
$$A + I + \Phi_\infty C \rightarrow B + \Phi_\infty D$$

On a alors:

$$-v_I = (m+1)\,v^{(1)} + v^{(2)}$$
$$-v_C = \Phi_\infty v^{(2)}$$

et l'expression pour le facteur d'induction prend l'aspect:

$$\Phi = \frac{\Phi_\infty v^{(2)}}{(m+1)\,v^{(1)} + v^{(2)}} \qquad \text{(VI.12)}$$

Sur l'induction chimique est fondé un des procédés les plus utilisés pour réaliser les réactions responsables de l'augmentation du potentiel isobare G du système, c.-à-d. pour obtenir les produits en concentrations nettement supérieures aux concentrations thermodynamiquement équilibrées. La thermodynamique enseigne que le processus spontané intervenant sous une pression et à une tempé-

rature constantes ne peut s'effectuer qu'à condition que $\Delta G < 0$. Le travail accompli par le système

$$A \leqslant -\Delta G$$

est d'ailleurs une quantité positive.

Afin que le système puisse donner lieu à une réaction ayant pour effet une augmentation de G, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système, c.-à-d. qu'il faut une source d'énergie. Par rapport à la réaction induite, une réaction inductrice ayant pour effet un décroissement du potentiel isobare est de nature à servir d'une telle source d'énergie.

L'itinéraire global pour les réactions conjuguées peut s'écrire:

$$\mathrm{A} + \frac{(m+1)\,v^{(1)} + v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\mathrm{I} + \frac{\Phi_{\infty} v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\mathrm{C} = \frac{(m+1)\,v^{(1)} + v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\mathrm{B} + \frac{\Phi_{\infty} v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\mathrm{D}$$

Si l'on désigne par ΔG_1 la variation de potentiel isobare lors de la transformation d'une mole de C en D et par ΔG_2 la variation de potentiel isobare lors de la transformation d'une mole de I en B, la réaction globale aura pour conséquence la variation de potentiel isobare:

$$\Delta G = \frac{\Phi_{\infty} v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\Delta G_1 + \frac{(m+1)v^{(1)} + v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\,\Delta G_2$$

ou, compte tenu de (VI.12),

$$\Delta G = \frac{v^{(2)}}{v^{(1)} + v^{(2)}}\left(\Phi_{\infty}\Delta G_1 + \frac{\Phi_{\infty}}{\Phi}\,\Delta G_2\right)$$

La condition de déroulement du processus est remplie, si l'inégalité $\Delta G < 0$ est valable. A cet effet, il suffit que soit valable l'inégalité

$$\Phi \Delta G_1 < |\Delta G_2|$$

La synthèse des amides examinée plus haut est un exemple typique du processus de ce genre. Cette réaction est en principe irréalisable en solution aqueuse, car elle donne lieu à un accroissement de potentiel isobare du système. Elle devient réalisable en présence de carbodiimide du fait que l'hydratation du carbodiimide provoque un décroissement du potentiel isobare qui dépasse en module l'augmentation de potentiel isobare survenant pendant la synthèse de l'amide.

Les réactions conjuguées du type envisagé revêtent une importance capitale en biologie. La synthèse de plusieurs constituants vitaux de la cellule, dont les protides et les acides nucléiques, entraîne un accroissement de potentiel isobare, de tels phénomènes s'effectuent d'une façon conjuguée avec l'hydrolyse de l'une des liaisons py-

rophosphate de la molécule d'acide adénosinetriphosphorique (ATP) :

Le phénomène en question a pour effet un décroissement de potentiel isobare et constitue une source d'énergie polyvalente pour la réalisation de multiples processus chimiques variés intervenant dans la cellule. D'autre part, les phénomènes d'oxydation biologique qui font office d'une source d'énergie primaire des cellules s'effectuent d'une façon conjuguée avec la réaction inverse qu'est l'addition d'un radical acide phosphorique sur l'acide adénosinediphosphorique conduisant à ATP, cette réaction aboutissant naturellement à un accroissement de potentiel isobare.

Les réactions conjuguées intervenant dans la cellule vivante présentent fréquemment des facteurs d'induction pratiquement égaux à l'unité. Ceci est rendu possible grâce au fait que ces réactions sont promues par des catalyseurs très spécifiques dits *enzymes* qui catalysent les stades du type (VI.4) et (VI.6) mais sont sans action sur le stade (VI.5), lequel, dans les conditions ménagées de la cellule vivante, s'effectue à une vitesse notablement inférieure à celle des stades catalysés.

§ 2. Réactions photochimiques

Nous avons déjà indiqué au début du paragraphe précédent qu'en dehors de l'induction chimique, l'effet de la lumière pourrait être à l'origine de la formation de particules intermédiaires actives, indispensables au déroulement de la réaction chimique. Dans les réactions photochimiques la lumière peut être considérée comme inducteur et le processus photochimique global comme des phénomènes conjugués dont l'un consiste en la transformation chimique et l'autre en la conversion de l'énergie des quanta d'une lumière visible ou ultraviolette en énergie thermique ou chimique.

La caractéristique quantitative principale des réactions photochimiques est le *rendement quantique de la réaction*.

Le rendement quantique de la réaction est le nombre de molécules entrées en réaction, rapporté à un quantum de lumière (photon) absorbé.

Le rendement quantique des réactions photochimiques ordinaires doit être égal ou inférieur à un. Cette règle découle du principe d'équivalence photochimique énoncé par Einstein, selon lequel l'ab-

sorption d'un photon n'est susceptible de déclencher qu'une seule réaction primaire. En même temps, l'absorption de la lumière n'aboutit pas nécessairement à une transformation chimique. La particule excitée résultant de l'absorption de la lumière est de nature à passer à l'état fondamental avec émission d'un photon (cas de la fluorescence ou de la phosphorescence) ou à la suite de la conversion de l'énergie d'excitation électronique en énergie de vibration.

Si la lumière incidente traversant le vase réactionnel n'est absorbée qu'en faible partie, il sera permis d'estimer que dans chaque unité de volume il y a absorption d'une seule et même quantité de photons. Si I est le nombre des photons passant par une section de 1 cm^2 par seconde, dans une couche orientée perpendiculairement par rapport à la direction du flux lumineux et ayant une section de 1 cm^2 et une épaisseur dl il y aura absorption, selon la loi de Lambert-Beer, de $dI = I\,[A]\varepsilon\, dl$ photons, c.-à-d. que dans une unité de volume il y aura absorption de $I\,[A]\,\varepsilon$ photons et qu'il se formera $I\,[A]\,\varepsilon$ particules excitées. La grandeur ε est le *coefficient d'absorption molaire*. Si l'on désigne par k_f la constante de vitesse de la fluorescence ou de la phosphorescence, par k_c la constante de vitesse de la conversion de l'énergie d'excitation électronique en énergie d'agitation thermique et par k_r la constante de vitesse de la réaction chimique des particules excitées, on obtiendra l'expression suivante pour la vitesse d'accumulation des particules excitées A^*

$$\frac{d\,[A^*]}{dt} = I\,[A]\,\varepsilon - k_f\,[A^*] - k_c\,[A^*] - k_r\,[A^*]$$

En supposant que la concentration des particules excitées est stationnaire, il est facile de déduire pour la vitesse de la réaction photochimique une expression

$$v = k_r\,[A^*] = \frac{k_r I\,[A]\,\varepsilon}{k_f + k_c + k_r}$$

Il en ressort que le rendement quantique est égal à

$$\varphi = \frac{v}{I\,[A]\,\varepsilon} = \frac{k_r}{k_f + k_c + k_r} \qquad \text{(VI.13)}$$

Si la transformation chimique résulte d'une réaction entre la particule excitée et la molécule d'un autre corps initial, les expressions pour la vitesse de la réaction et pour le rendement quantique seront :

$$v = \frac{k_r I\,[A]\,[B]\,\varepsilon}{k_f + k_c + k_r\,[B]}$$
$$\varphi = \frac{k_r\,[B]}{k_f + k_c + k_r\,[B]} \qquad \text{(VI.14)}$$

Il ressort des expressions (VI.13) et (VI.14) que le rendement quantique ne peut être supérieur à l'unité. Cette conclusion est formulée en supposant que le corps de départ ne disparaît que par suite

de la transformation des particules excitées. On connaît cependant des réactions photochimiques où le corps de départ disparaît également du fait de l'interaction avec les produits de la transformation photochimique primaire. C'est ainsi que HI soumis à l'action d'une lumière à longueur d'onde de 2070 à 2820 Å se voit décomposer en atomes:

$$HI + h\nu \rightarrow \dot{H} + \dot{I}$$

Les atomes $\dot{H}$ réagissent ultérieurement sur HI en lui arrachant l'atome H:

$$HI + \dot{H} \rightarrow H_2 + \dot{I} \qquad (VI.15)$$

Les atomes d'iode recombinent pour donner I_2. Dans ce cas, chaque photon absorbé provoque la décomposition de deux molécules HI, c.-à-d. que le rendement quantique est égal à 2.

Enfin, on connaît des cas où le rendement quantique de la réaction photochimique s'avère notablement supérieur à l'unité.

Ainsi, lorsqu'on expose un mélange $CO + Cl_2$ à l'action d'une lumière à longueur d'onde allant de 4000 à 4360 Å, il se forme, pour chaque photon absorbé, jusqu'à 1000 molécules $COCl_2$. Ce phénomène est dû à l'intervention d'une réaction en chaîne. L'atome $\dot{C}l$ résultant de la décomposition photochimique de la molécule Cl_2 s'additionne sur la molécule CO pour donner un radical libre $\dot{C}OCl$. Ce dernier réagit avec une nouvelle molécule Cl_2 fournissant le produit de la réaction $COCl_2$ et régénérant l'atome $\dot{C}l$ qui est susceptible de s'additionner sur une nouvelle molécule CO. On voit apparaître une séquence des réactions alternantes:

$$CO + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}OCl$$

$$\dot{C}OCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + \dot{C}l$$

au cours de laquelle la valence libre engendrée par l'action de la lumière continue à se maintenir et le processus se poursuit jusqu'à ce que l'atome $\dot{C}l$ ou le radical libre $\dot{C}OCl$ ne disparaissent étant captés par la paroi du vase réactionnel ou en s'engageant dans une réaction de recombinaison:

$$\dot{C}l + \dot{C}l + M \rightarrow Cl_2 + M$$

$$\dot{C}l + \dot{C}OCl + M \rightarrow COCl_2 + M$$

(M étant n'importe quelle troisième particule nécessaire à l'enlèvement de l'énergie dégagée lors de la recombinaison, voir chapitre III, § 5).

Les lois cinétiques régissant les réactions en chaîne font l'objet du chapitre suivant.

Un caractère distinctif majeur des réactions photochimiques est l'indépendance de la vitesse de la réaction photochimique vis-à-vis

de la température. Il en est ainsi dans les cas où les produits finals de la réaction photochimique se forment directement à partir des particules excitées, aussi bien que dans les cas où le stade photochimique est le stade limiteur du processus global. C'est ainsi que dans la décomposition photochimique de HI l'atome $\dot{H}$ qui en résulte réagit inévitablement avec HI (la probabilité de toutes autres transformations de l'atome $\dot{H}$ étant négligeable). C'est pourquoi la vitesse globale du phénomène est égale à la double vitesse de la décomposition photochimique de HI

$$-\frac{d[HI]}{dt}=\frac{2k_r I\varepsilon[HI]}{k_f+k_c+k_r}$$

Il s'ensuit que la vitesse de la réaction ne dépend pas de la constante de vitesse de la réaction (VI.15) et, de ce fait, ne dépend pas de la température.

La dépendance vis-à-vis de la température, dans une réaction déclenchée par les photons, témoigne d'une façon univoque de la complexité du mécanisme par lequel s'effectue le phénomène et de l'influence considérable des réactions secondaires, pouvant se dérouler à l'abri de la lumière, sur la vitesse globale du processus.

D'une façon analogue, comme s'il y avait induction chimique, la lumière est de nature à catalyser les processus chimiques ayant pour effet une augmentation de l'énergie libre, c.-à-d. que les produits de la réaction peuvent s'accumuler en concentrations nettement supérieures aux concentrations thermodynamiquement équilibrées. C'est ainsi que la synthèse de l'ozone à partir de l'oxygène moléculaire est réalisable sous l'effet d'une lumière à longueur d'onde inférieure à 2000 Å:

$$3O_2+h\nu \rightarrow 2O_3$$

Le phénomène le plus important de ce type est représenté par la photosynthèse intervenant dans les plantes vertes. Il consiste dans la synthèse, à partir du dioxyde de carbone et de l'eau, de composés organiques variés et notamment du glucose:

$$6CO_2+6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+6O_2 \quad (\Delta G^0=686 \text{ kcal/mole})$$

Ledit phénomène s'effectue grâce à l'apport d'énergie de la lumière solaire absorbée par un pigment vert contenu dans les végétaux et nommé chlorophylle. La photosynthèse revêt une importance capitale pour le maintien de la vie sur la Terre, car c'est elle qui, seule, soit à même de rétablir en permanence les réserves d'oxygène atmosphérique et de produits alimentaires. Le phénomène qui est d'une extrême complexité comprend nombre de stades photochimiques ou non, et bien des réactions en sont insuffisamment étudiées jusqu'à présent.

§ 3. Réactions catalytiques

On appelle *catalyse le phénomène consistant en ce que la présence dans le système d'une substance quelconque provoque ou accélère une certaine réaction chimique, l'état et la quantité de cette substance restant inchangés vers la fin de la réaction.* Le corps accélérant une réaction chimique quelconque et retrouvé, à l'issue de la réaction, pratiquement inaltéré est appelé *catalyseur* de la réaction chimique.

La persistance de l'état et de la quantité du catalyseur permet de le distinguer d'avec l'inducteur qui, bien qu'étant capable de provoquer une réaction chimique imprévisible en son absence, se voit tout de même dépenser au cours de l'induction.

En pratique, il arrive souvent que le catalyseur se trouve altéré au cours de la réaction, notamment empoisonné progressivement, c.-à-d. qu'il perd son pouvoir catalysant. Il importe pourtant de souligner que ladite altération du catalyseur est un processus secondaire de la catalyse, c.-à-d. qu'elle n'est en aucun rapport avec la réaction catalytique principale, tandis que la dépense de l'inducteur constitue une condition *sine qua non* de l'induction chimique.

A l'encontre de l'inducteur, le catalyseur ne peut servir de source d'énergie libre, étant donné qu'il se retrouve inchangé à l'issue de la réaction et, en particulier, conserve son énergie libre. C'est pourquoi le catalyseur ne peut qu'accélérer le processus d'établissement des concentrations thermodynamiquement équilibrées, sans être susceptible de fournir des concentrations suréquilibrées en produits de la réaction. Si l'équilibre de la réaction est déplacé du côté des corps initiaux, c.-à-d. que la réaction est désavantageuse au point de vue thermodynamique, la mise en œuvre du catalyseur ne pourra en rien contribuer à la réalisation de cette réaction.

Tout catalyseur n'est capable de catalyser qu'une seule réaction ou un seul type de réactions bien déterminés. Le terme de « catalyseur » appliqué à une substance quelconque n'aura pas de sens, si l'on fait abstraction du processus qu'elle catalyse. Le spectre d'action (la spécificité) de différents catalyseurs varie dans des limites très larges. Ainsi, les acides catalysent de nombreux types de réactions chimiques. D'autre part, les enzymes, catalyseurs biologiques, ne catalysent *in vivo* qu'un seul processus biochimique bien déterminé.

Les catalyseurs peuvent être homo ou hétérogènes. Ils s'appellent *hétérogènes*, si la réaction qu'ils catalysent intervient à l'interface qui sépare le catalyseur et les corps réagissants. L'étude de la catalyse hétérogène fait l'objet d'une branche spéciale de la chimie physique qui explore les phénomènes chimiques et physico-chimiques intervenant à l'interface; elle dépasse le cadre du présent ouvrage. Les catalyseurs *homogènes*, eux, constituent une phase unique avec les corps réagissants. Les catalyseurs homogènes les plus utilisés sont des acides et des bases, des ions de métaux de transition et leurs complexes, ainsi que des catalyseurs biologiques dits *enzymes* ou *ferments*.

Mécanismes de la catalyse homogène

Les réactions catalytiques s'effectuent suivant un itinéraire cyclique, c.-à-d. suivant un itinéraire constitué de plusieurs stades consécutifs ou consécutifs-parallèles, de sorte que l'un des constituants, à savoir le catalyseur, dépensé lors du premier stade, se voit régénérer lors du dernier stade. Les autres constituants du mélange réactionnel initial, autrement dit les substrats de la réaction catalytique, se transforment au bout de cet itinéraire cyclique en produits de la réaction.

C'est ainsi que l'oxydation de l'ion thiosulfate par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par les ions I^-, se déroule suivant le schéma :

$$H_2O_2+I^- \rightarrow H_2O+IO^-$$
$$IO^-+I^-+2H^+ \rightarrow I_2+H_2O$$
$$I_2+2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^-+S_4O_6^{2-}$$

(le deuxième et le troisième stade n'étant vraisemblablement pas élémentaires).

Le schéma en question représente un itinéraire cyclique ayant pour équation résultante

$$H_2O_2+2H^++2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2H_2O+S_4O_6^{2-}$$

et dont les deux premiers stades font disparaître le catalyseur I^-, alors que dans le dernier stade il se trouve régénéré.

Un second exemple est donné par l'hydratation des carbodiimides

$$X-N=C=N-X+H_2O \rightarrow X-NH-CO-NH-X$$

qui se voit sensiblement accélérer en présence d'anions acides carboxyliques, notamment anion acide acétique, par suite de l'apparition d'un itinéraire cyclique :

$$X-N=C=N-X+CH_3COO^- \xrightarrow{(+H^+)} X-NH-\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{CH_3CO}}{\underset{|}{C}}=N-X$$
$$X-NH-\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{CH_3CO}}{\underset{|}{C}}=N-X+H_2O \rightarrow X-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-X-CH_3COO^-(+H^+) \qquad (VI.16)$$

Les exemples précités ont cela de commun que dans la première partie de l'itinéraire un des substrats (S_1) réagit avec le catalyseur (E) pour donner un produit (E′) de la transformation du catalyseur, alors que dans la seconde partie de l'itinéraire le produit de la transformation du catalyseur interagit avec le second substrat (S_2) en transformant celui-ci en produit de la réaction avec régénération simultanée du catalyseur.

Les réactions du type envisagé peuvent être présentées sous forme du schéma modèle suivant :

$$\begin{aligned} S_1 + E &\xrightarrow{k_1} P_1 + E' \\ S_2 + E' &\xrightarrow{k_2} P_2 + E \end{aligned} \qquad \text{(VI.17)}$$

(dans le second des exemples examinés le produit P_1 ne figure pas).

Un tel mécanisme de la catalyse est caractéristique principalement des réactions d'oxydo-réduction, et le rôle du catalyseur se ramène en l'occurrence à faire apparaître une voie nouvelle, plus efficace, de transfert de l'électron cédé par le réducteur et capté par l'oxydant.

La catalyse des réactions de transfert d'électrons entre ions en est l'exemple le plus édifiant. C'est ainsi que la réaction

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

se déroule très lentement, car elle requiert la mise en jeu simultanée de trois ions. Une addition d'ions Mn^{2+} vient accélérer sensiblement le processus du fait de l'apparition d'un itinéraire nouveau, constitué exclusivement de stades bimoléculaires :

$$\begin{aligned} Ce^{4+} + Mn^{2+} &\rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+} \\ Ce^{4+} + Mn^{3+} &\rightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+} \\ Mn^{4+} + Tl^{+} &\rightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+} \end{aligned}$$

En même temps, ce mécanisme peut également intervenir, ainsi qu'il ressort du schéma (VI.16), dans les réactions d'autres types.

Le second mécanisme de l'action des catalyseurs, le mécanisme le plus répandu, comporte comme premier stade une interaction réversible d'un ou plusieurs substrats avec le catalyseur, conduisant à un complexe catalyseur-substrat. Il en est ainsi pour la catalyse des transformations chimiques promues par les ions métalliques et leurs composés de coordination, ainsi que pour la catalyse exercée par les enzymes. On peut en outre classer dans la même catégorie la catalyse acide, étant donné qu'elle comporte l'addition d'un proton à l'un des substrats, ce qui peut être considéré comme la formation d'un complexe proton-substrat.

La complexation est susceptible de produire plusieurs effets différents, responsables de l'accélération de la réaction.

1. Le complexe résultant de l'addition du catalyseur est de nature à donner lieu à une redistribution considérable de la densité électronique, qui a pour siège la molécule de substrat, la conséquence en étant une modification des aptitudes réactionnelles de celle-ci. C'est ainsi que la fixation d'un proton sur le substrat ou la formation par le substrat d'une liaison de coordination avec un ion métallique accentue le pouvoir électrophile du substrat, en rendant ainsi possible son interaction avec les entités à caractère nucléophile relativement peu prononcé. Par exemple, les ions Cu^{2+} sont des catalyseurs efficients de l'hydrolyse des esters dérivant des acides aminés. Cette

faculté est en premier lieu due à ce que lesdits esters forment avec les ions Cu^{2+} un complexe chélaté dans lequel la charge positive de l'ion Cu^{2+} polarise la liaison C=O et facilite l'attaque nucléophile, par la molécule d'eau, de l'atome électrophile C:

$$Cu^{2+} + NH_2-CHX-COOX' \rightarrow \begin{matrix} \overset{2+}{Cu} \ldots O = C \overset{\diagup OX'}{} \\ \vdots \qquad\qquad | \\ NH_2 \text{———} CHX \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} \overset{+}{Cu} - O - C \overset{\diagup\!\!\diagup O}{} \\ \vdots \qquad\qquad | \\ NH_2 \text{——} CHX \end{matrix} + X'OH$$

Dans la catalyse acide l'addition d'un proton exerce un effet polarisant sur les liaisons intramoléculaires. C'est ainsi que dans la réaction de l'acétone avec l'iode, dont le stade limiteur est représenté par l'apparition de la forme énolique douée d'une haute réactivité, l'addition d'un proton sur le carbonyle de l'acétone favorise d'une façon appréciable l'arrachement d'un proton au groupement CH_3 sous l'effet d'un nucléophile faible (B):

$$\underset{\underset{O}{\|}}{CH_3-C-CH_3} \underset{}{\overset{H+}{\rightleftarrows}} \underset{\overset{+}{}\underset{O-H}{\|}}{CH_3-C-CH_3} \xrightarrow{B} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_3-C=CH_2} + BH^+$$

Une variation de la densité électronique au centre réactionnel du substrat peut également avoir lieu lors de la catalyse par des bases, notamment par l'ion hydroxyle. Dans ce cas, le catalyseur détache un proton de la molécule, en accentuant le caractère nucléophile de celle-ci et en rendant par là possible son interaction avec un réactif électrophile faible. Ainsi, la fixation de l'uridine sur l'atome C de la molécule de carbodiimide n'est susceptible de se produire qu'après la rupture hétérolytique de la liaison N—H dans le noyau de l'uracyle:

$$\text{H—N(uracyle, N—R)} \rightleftarrows \text{}^{-}\text{N(uracyle, N—R)} + X{-}N{=}C{=}N{-}X \rightarrow X{-}N{=}C(NH{-}X){-}N\text{(uracyle, N—R)}$$

(ici R est le reste ribose).

2. Si la complexation met en jeu deux molécules de substrat, elle est de nature à assurer leur rapprochement dans l'espace, favorable au déroulement de la réaction. C'est ainsi que les ions cuivre catalysent la réaction entre le nitrile de l'acide isonicotinique et le tris-(oxyméthyl)-aminométhane (tris), qui a pour équation stœchio-

métrique.

Les facteurs qui jouent en l'occurrence le rôle principal sont, d'une part, la polarisation de la liaison C $\equiv$ N dans le nitrile, facilitant l'attaque nucléophile de l'atome C (la conséquence en est que les ions Cu^{2+} sont les catalyseurs de l'hydrolyse basique du nitrile), et, d'autre part, la coordination simultanée des deux substrats, assurant pendant le stade limiteur du processus l'attaque du groupement OH du tris contre l'atome C polarisé du nitrile (la fermeture du cycle avec détachement de l'ammoniac se produit vraisemblablement au cours des stades ultérieurs, peut-être après la disparition du complexe):

(la flèche montre la direction de l'attaque par l'atome O appartenant au tris de l'atome C appartenant au nitrile).

3. En dehors de l'effet purement stérique qui se traduit par le rapporochement des groupements réagissants, la formation d'un complexe avec le catalyseur est de nature à faciliter un déroulement synchrone de la rupture et de l'établissement de plusieurs nouvelles liaisons, phénomène indispensable à la transformation des molécules des substrats en molécules des produits finals. Tel est le cas de la réaction nécessitant la mise en jeu catalytique synchrone aussi bien d'un groupement acide que d'un groupement basique. Ainsi, la transformation de la forme cyclique (oxydique) du tétraméthyl-2,3,4,6-glucose en forme aldéhydique comprend la protonation de l'atome d'oxygène renfermé dans le cycle, la rupture de la liaison C—O, le transfert synchrone d'un proton à une base quelconque et la formation de la double liaison C=O. L'inversion du processus est susceptible de provoquer un changement de configuration sur l'ato-

me C_1 appartenant à la structure cyclique (mutarotation):

La réaction est catalysée par un mélange équimolaire de phénol (acide HA) et de pyridine (base B). Si l'on prend en considération que le cation pyridinium (BH^+) formé dans le complexe doit transmettre un proton à l'ion phénolate (A^-), il sera facile de se rendre compte que dans cette réaction il y a rupture de quatre liaisons et formation de quatre liaisons nouvelles.

L'α-hydroxypyridine est un catalyseur beaucoup plus efficace de la mutarotation, malgré que le groupement OH rentrant dans la composition de ce composé et jouant le rôle de donneur de H^+ soit moins acide que le groupement OH du phénol, et encore que l'atome N dans l'α-hydroxypyridine, dont la fonction est de recevoir le proton, soit moins basique que dans la pyridine. C'est là ce qu'on appelle *catalyse bifonctionnelle*. La protonation de l'atome d'oxygène renfermé dans le tétraméthylglucose à structure cyclique, la rupture de la liaison C—O et le détachement du proton à partir de l'hydroxyle fixé sur l'atome C_1 avec formation de la double liaison s'effectuent d'une façon synchrone dans un complexe activé cyclique octagonal:

Les enzymes, catalyseurs biologiques, mettent en jeu de la manière la plus complète et la plus parfaite l'ensemble des facteurs énumérés qui sont à l'origine de l'effet produit par le catalyseur sur les substrats. A l'heure actuelle, les progrès réalisés dans l'étude des protides par diffraction des rayons X ont permis d'établir la structure tridimensionnelle de quelques enzymes et de mettre en évidence la structure détaillée du complexe enzyme-substrat. La figure 72 représente à titre d'exemple le schéma de l'interaction d'un enzyme dit carboxypeptidase avec le substrat.

La carboxypeptidase catalyse le détachement d'un acide aminé terminal fixé à l'extrémité C à partir d'une chaîne peptidique, ledit détachement se faisant avec le maximum d'efficacité au cas où l'acide aminé en question renfermerait un résidu aromatique hydrophobe :

$$\cdots\text{—NH—CHR—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—NH—}\underset{\underset{\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5}{|}}{\text{CH}}\text{—C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\ \searrow\text{O}^-\end{smallmatrix} + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots\text{—NH—CHR—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—OH} + H_2N\text{—}\underset{\underset{\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5}{|}}{\text{CH}}\text{—C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\ \searrow\text{O}^-\end{smallmatrix}$$

La figure 72 représente un fragment terminal de la chaîne polypeptidique à rompre et les fonctions de l'enzyme intervenant d'une manière ou d'une autre dans le processus catalytique. Deux noyaux imidazoliques (restes histidine) et un carboxyle du résidu acide glutamique sont mis en coordination avec un ion zinc dont la charge est, de ce fait, à moitié neutralisée. Un groupement guanidique protoné (résidu arginine) interagit avec un carboxyle terminal ionisé du substrat. Le résidu arginine terminal est relié par son noyau aromatique à trois radicaux hydrophobes de l'enzyme (restes isoleucine, thyrosine et glutamine).

A la suite de ces interactions qui fixent en deux points le reste de substrat portant l'extrémité C, la liaison peptidique se trouve orientée, au cas où l'acide aminé fixé à l'extrémité C serait un *L*-isomère, vers le centre catalytique de l'enzyme, représenté par l'ion Zn^+ et la fonction hydroxy de la thyrosine. La polarisation de la liaison C=O par l'ion Zn^+ facilite l'attaque nucléophile, par la molécule d'eau, de l'atome électrophile C. La mise en jeu de la fonction hydroxy de la thyrosine assure un déroulement synchrone de la rupture de trois liaisons et de l'établissement de trois nouvelles liaisons dans un complexe activé cyclique hexagonal.

L'exemple qui vient d'être exposé fait ressortir quelques caractères distinctifs majeurs propres à un grand nombre d'enzymes. Primo, le catalyseur possède pour ainsi dire deux centres: celui de prise de contact et un centre catalytique proprement dit. Le premier d'entre eux, représenté dans le cas considéré par le groupement guanidique protoné et trois radicaux hydrophobes, assure la formation du complexe enzyme-substrat (la fixation de l'enzyme sur le

substrat), la conséquence en étant que la liaison à rompre est dirigée vers le centre catalytique. Le centre catalytique proprement dit est représenté dans le cas considéré par l'ion Zn^{+} et la fonction hydroxy de la thyrosine.

Secundo, l'exemple précité met en relief les principes structuraux sur lesquels repose la haute spécificité des enzymes, en particulier

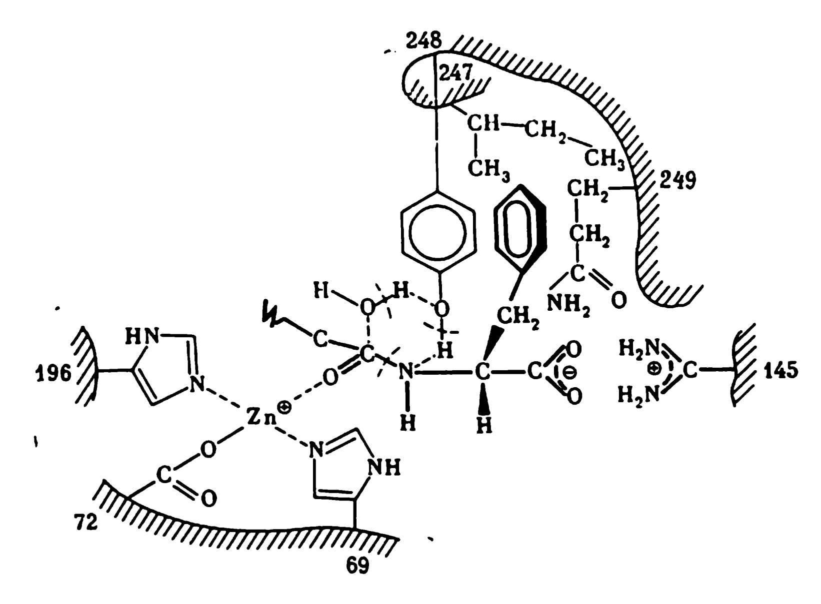


Fig. 72. Schéma du centre actif de l'enzyme carboxypeptidase (selon Lipscomb, Rick, Heartsack, Kesho et Betdj):

On voit dans le dessin des fragments d'une chaîne peptidique avec des fonctions latérales. Les chiffres désignent les numéros des radicaux des acides aminés auxquels appartiennent ces fonctions. La molécule de substrat est représentée avec les liaisons épaissies. Dans le complexe activé hexagonal les pointillés représentent les liaisons qui se forment, et les lignes pleines, celles qui se rompent

la stéréospécificité. Par exemple, si l'acide aminé terminal fixe à l'extrémité C était un *D*-isomère, c'est l'atome H qui serait orienté, dans le cas considéré, du côté du centre catalytique, et non pas le groupement —NH—CO—, donc le processus catalytique ne pourrait avoir lieu.

En plus, les faits exposés permettent de comprendre pourquoi l'enzyme, en catalysant la rupture de la liaison peptidique, attaque précisément l'acide aminé terminal fixé à l'extrémité C et présente une affinité prépondérante aux radicaux acides aminés aromatiques. En effet, c'est précisément l'interaction de la charge du carboxyde terminal et la présence d'un résidu aromatique hydrophobe qui assurent l'interaction du substrat avec le centre de contact de l'enzyme, laquelle est responsable de l'orientation requise de la liaison à hydrolyser par rapport au centre catalytique.

Equations cinétiques des réactions catalytiques

Une réaction catalytique se déroulant suivant le schéma (VI.17) peut être décrite par deux équations cinétiques telles que

$$v_{P_2} = k_2 [S_2] [E']$$
$$v_{E'} = k_1 [S_1] [E] - k_2 [S_2] [E'] \qquad (VI.18)$$

et quatre relations du bilan massique qui, pour un système fermé, prennent l'aspect :

$$(E] + [E'] = [E]_0 \qquad (VI.19)$$
$$[S_2] - [S_2]_0 = [S_1] - [S_1]_0$$
$$[S_1] + [P_1] = [S_1]_0 \qquad (VI.20)$$
$$[S_2] + [P_2] = [S_2]_0$$

Le système d'équations cinétiques (VI.18) peut être réduit à une seule équation cinétique, s'il est permis de considérer comme quasi stationnaire la concentration de la forme intermédiaire E′ du catalyseur. On a alors :

$$k_1 [S_1] [E] = k_2 [S_2] [E']$$

et, compte tenu de (VI.19),

$$[E'] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_2 [S_2]}{k_1 [S_1]}}$$

Etant donné que la réaction, en approximation quasi stationnaire, est représentée par un seul itinéraire, la vitesse d'accumulation de P_2, v_{P_2}, peut être considérée comme la vitesse de la réaction globale et désignée comme telle, de sorte que la première équation du système (VI.18) peut s'écrire :

$$v = \frac{k_2 [S_2] [E]_0}{1 + \frac{k_2 [S_2]}{k_1 [S_1]}} \qquad (VI.21)$$

ou bien, compte tenu de (VI.20),

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S_2] ([S_2] - [S_2]_0 + [S_1]_0)}{k_1 ([S_1]_0 - [S_2]_0) + (k_1 + k_2) [S_2]}$$

Si $k_1 [S_1] \ll k_2 [S_2]$, c.-à-d. que soit la forme intermédiaire E′ du catalyseur est de beaucoup plus réactive que la forme primitive, soit la concentration du second substrat dépasse largement celle du premier (c'est ainsi que dans la réaction (VI.16) la concentration d'eau, si la réaction est effectuée en solution aqueuse, peut être nettement supérieure à celle du carbodiimide dissous), la relation (VI.21) est mise sous la forme :

$$v = k_1 [S_1] [E]_0$$

c.-à-d. que la vitesse de la réaction n'est déterminée que par celle du premier stade qui, de ce fait, est le stade limiteur. Par exemple, l'équation cinétique de la réaction (VI.16) est une équation pour la réaction du deuxième ordre :

$$v = k_1 [X—N=C=N—X] [CH_3COO^-]$$

L'équation cinétique de l'oxydation de V^{3+} par les ions Fe^{3+}, catalysée par les ions Cu^{2+}, vu la séquence des stades

$$V^{3+} + Cu^{2+} \rightarrow V^{4+} + Cu^+$$
$$Cu^+ + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

revêt l'aspect :

$$v = k [V^{3+}] [Cu^{2+}]$$

étant donné que l'interaction des ions V^{3+} avec les ions Cu^{2+} est le stade limiteur de la réaction globale.

Dans le cas où le catalyseur forme un complexe avec le substrat (dans le cas général, avec plusieurs substrats), le schéma le plus simple du processus catalytique peut s'écrire :

$$\begin{gathered} E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \\ ES \xrightarrow{k_2} E + P \end{gathered} \qquad (VI.22)$$

La catalyse de ce type est caractéristique surtout des ions métalliques et leurs complexes ; elle est également observée dans plusieurs réactions catalysées par des acides et des bases. Les lois cinétiques présidant à ces phénomènes sont examinées en détail dans deux paragraphes qui vont suivre.

Equations cinétiques des réactions catalysées par les complexes métalliques et les enzymes

La cinétique d'une réaction se déroulant suivant le schéma (VI.22) et comportant un stade de formation du complexe catalyseur-substrat est décrite par deux équations cinétiques :

$$v_{ES} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] \qquad (VI.23)$$

$$v_P = k_2 [ES] \qquad (VI.24)$$

et par deux équations du bilan massique :

$$[E] + [ES] = [E]_0 \qquad (VI.25)$$

$$[S] + [ES] + [P] = [S]_0 \qquad (VI.26)$$

La réaction est généralement étudiée en approximation quasi équilibrée ou quasi stationnaire.

Lorsqu'on recourt à l'approximation quasi équilibrée, on suppose que l'équilibre formation-dissociation du complexe catalyseur-

substrat n'est pas perturbé par la formation du produit de la réaction. C'est ce qui équivaut à l'admission que la constante de vitesse pour la dissociation du complexe est nettement supérieure à la constante de vitesse pour la conversion de celui-ci en produit final: $k_{-1} \gg k_2$. Désignons par $K_1 = k_{-1}/k_1$ la constante de vitesse pour la dissociation du complexe. On a alors:

$$\frac{[E][S]}{[ES]} = K_1$$

et, compte tenu de (VI.25),

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{K_1}{[S]}}$$

En règle générale, s'il s'agit de la catalyse par les ions métalliques et les enzymes, la concentration du catalyseur sera faible comparativemet à celle des substrats, et la concentration [S] du substrat libre (non associé en complexe) ne différera pratiquement pas de la concentration totale s du substrat. On a alors:

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{K_1}{s}} \qquad \text{(VI.27)}$$

Conformément à cette équation, la vitesse de la réaction croît avec l'augmentation de la concentration en substrat selon la loi hyperbolique, tendant vers une valeur limite

$$v_{max} = k_2 [E]_0 \qquad \text{(VI.28)}$$

En approximation quasi stationnaire, on obtient en principe une expression similaire. Dans ce cas, la relation (VI.23) est mise sous la forme:

$$k_1 [S][E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0 \qquad \text{(VI.29)}$$

d'où l'on tire, compte tenu de (VI.25),

$$[ES] = \frac{k_1 [S] [E]_0}{k_1 [S] + (k_{-1} + k_2)}$$

ou bien, pour s $\gg [E]_0$,

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{s}} \qquad \text{(VI.30)}$$

La seule différence de (VI.27) consiste à remplacer la constante de vitesse K_1 pour la dissociation du complexe catalyseur-substrat par une constante plus complexe

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad \text{(VI.31)}$$

qui a été introduite pour la première fois pour les réactions catalysées par les enzymes et porte le nom de *constante de Michaelis*.

En se servant de (VI.28) et (VI.31), on peut mettre (VI.30) sous la forme :

$$v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{s}} \qquad \text{(VI.32)}$$

Cette équation est connue sous le nom *d'équation de Michaelis* et trouve de larges applications, en premier lieu dans les recherches cinétiques sur les réactions catalysées par les enzymes. Toutefois,

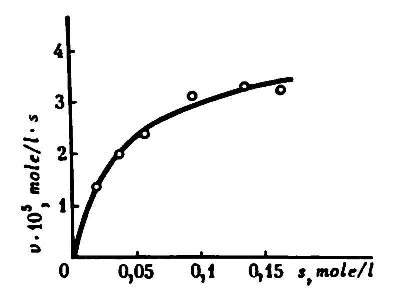


Fig. 73. Relation entre la vitesse de décomposition de l'hydroxyperoxyde de tétraline, catalysée par le stéarate de cobalt ($1 \cdot 10^{-4}$ mole/l), et la concentration du substrat (selon Skibida)

elle est également applicable à n'importe quelle catalyse s'effectuant par le mécanisme de formation du complexe catalyseur-substrat.

La figure 73 représente à titre d'exemple la dépendance que manifeste, vis-à-vis de la concentration du substrat, la vitesse de décomposition de l'hydroxyperoxyde de tétraline en cétone (tétralone) et eau, cette réaction ayant pour catalyseur le stéarate de cobalt :

$$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OOH} \xrightarrow{Co(C_{17}H_{35}COO)_2} \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O} + H_2O$$

Il en ressort que la vitesse ne croît pas proportionnellement à la concentration du substrat mais tend vers une valeur limite.

En partant de la dépendance de v envers s, il est facile de déterminer, avec recours à (VI.32), les grandeurs K_M et v_{max}, et dans le cas où l'on connaît la concentration molaire du catalyseur *, on peut également trouver la constante de vitesse k_2. A cette fin, on fait habituellement passer les données disponibles sous forme d'une

* Cette concentration ne se prête pas toujours facilement à la détermination s'il s'agit d'une catalyse enzymatique, car, pour y parvenir, il est indispensable d'opérer l'expérience avec un enzyme à degré de pureté élevé et d'en connaître la masse moléculaire.

dépendance linéaire par rapport aux paramètres recherchés:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{s}$$

ou bien

$$v = v_{\max} - K_M \frac{v}{s}$$

A titre d'illustration, la figure 74 présente, en coordonnées v, v/s, les données de la figure 73. Comme on voit dans le dessin, elles se rangent d'une façon satisfaisante sur une droite, la longueur déli-

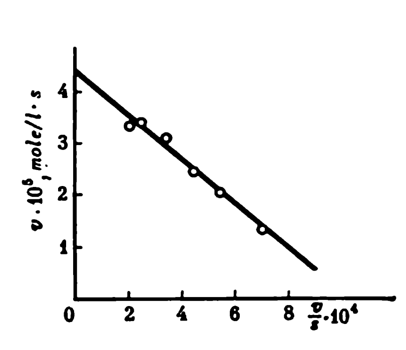


Fig. 74. Relation entre la vitesse de la décomposition catalytique de l'hydroxyperoxyde de tétraline et la concentration du substrat, relation présentée en coordonnées v, v/s (selon les données tirées de la figure 73)

Fig. 75. Relation entre la vitesse d'oxydation du cyclohexène par l'hydroxyperoxyde de terbutyle, catalysée par un complexe de V^{5+}, et la concentration de l'hydroxyperoxyde, relation donnée en coordonnées v, v/s (selon Gould)

mitée sur l'axe des ordonnées fournissant $v_{\max} = 4{,}4 \cdot 10^{-5}$ mole/l·s, et la tangente de l'angle d'inclinaison, compte tenu des différences des échelles, la valeur de $K_M = 0{,}043$ mole/l.

A partir de la valeur de $v_{\max}$, en divisant par la concentration du catalyseur, on trouve $k_2 = 0{,}44$ s^{-1}.

A titre d'un exemple de plus, la figure 75 présente, dans les mêmes coordonnées, des données analogues relatives à l'oxydation du cyclohexène par l'hydroxyperoxyde de terbutyle, catalysée par un complexe du vanadium pentavalent avec l'acétylacétone et conduisant à l'époxyde de cyclohexane:

Dans cette réaction la formation d'une liaison de coordination entre l'hydroxyperoxyde et le vanadium polarise la liaison O—O de l'hydroxyperoxyde et facilite la dissociation hétérolytique de cette liaison par un nucléophile faible qu'est le cyclohexène (stade limiteur de la réaction). On assiste ensuite à des stades à allure rapide qui se succèdent; ils consistent à transmettre un proton de la molécule protonée d'époxyde à l'ion alcoolate resté dans la composition du complexe et à remplacer, dans la sphère de coordination, le terbutanol formé par une nouvelle molécule d'hydroxyperoxyde.

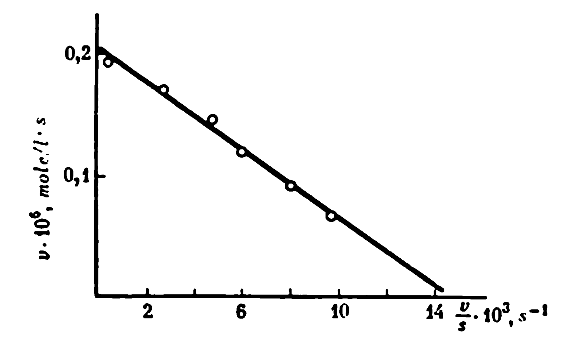


Fig. 76. Relation entre la vitesse d'hydrolyse de l'adénosine triphosphorique, catalysée par la myosine, et la concentration de l'adénosine triphosphorique, relation présentée en coordonnées v, v/s (selon Laidler)

On constate que les données expérimentales viennent se ranger sur une droite, à partir des paramètres de laquelle il est facile de trouver $v_{max} = 1{,}7\cdot10^{-3}$ mole/l·mn et $K_M = 0{,}085$ mole/l.

A titre d'exemple d'une réaction catalysée par les enzymes, la figure 76 présente, en coordonnées v, v/s, la dépendance de la vitesse initiale de l'hydrolyse de l'adénosine triphosphorique conduisant à l'adénosine diphosphorique et l'orthophosphate, cette réaction étant catalysée par la myosine. Dans ce cas, ainsi qu'il découle de la dépendance sus-indiquée, $v_{max} = 2{,}03\cdot10^{-7}$ mole/l·s et $K_M = 0{,}0143$ mole/l.

Dans un cas plus général, lorsque les concentrations en catalyseur et en substrat sont des grandeurs d'un même ordre, il faut recourir à la relation

$$[S] + [ES] = s$$

On a en l'occurrence, en approximation quasi stationnaire et en conformité de (VI.29),

$$k_1 (s - [ES]) ([E]_0 - [ES]) - (k_{-1} + k_2) [ES] = 0$$

ce qui donne d'après (VI.31), si l'on substitue $K_M k_1$ à $k_{-1} + k_2$,

$$[ES]^2 - (s + [E_0] + K_M) [ES] + s [E]_0 = 0$$

d'où l'on déduit :

$$[ES]=\frac{1}{2}(s+[E]_0+K_M-\sqrt{(s+[E]_0+K_M)^2-4s[E]_0})$$

On utilise le signe moins devant la racine, puisque [ES] ne doit pas être supérieur à la somme $[E]_0 + s$. L'équation cinétique de la réaction prend alors l'aspect :

$$v=\frac{1}{2}k_2(s+[E]_0+K_M-\sqrt{(s+[E]_0+K_M)^2-4s[E]_0})$$

Les corps aptes à former un complexe avec le catalyseur mais inaptes à la transformation catalytique risquent d'empêcher la formation du complexe catalyseur-substrat et d'inhiber par là même la réaction catalytique. Ce phénomène a fait l'objet de recherches approfondies portant surtout sur les réactions catalysées par les enzymes.

C'est ainsi que les acides phénylacétique et phénylpropionique renferment un carboxyle et un noyau aromatique qui se trouvent à une distance proche de celle qui les sépare dans les radicaux acides aminés aromatiques, aussi ces groupements sont-ils susceptibles d'interagir avec le centre de contact de la molécule de carboxypeptidase (voir p. 294). Ils ne subissent aucune transformation catalytique, étant dépourvus de liaisons peptidiques, mais entrent en compétition avec les peptides et leur disputent le centre de contact de l'enzyme, en inhibant ainsi la réaction catalytique de détachement du radical acide aminé terminal fixé à l'extrémité C. Les composés de ce genre ont reçu le nom d'*inibiteurs des enzymes*.

Afin de pouvoir décrire la cinétique d'une réaction catalytique effectuée en présence d'un inhibiteur (In), il est nécessaire de compléter les équations (VI.23) à (VI.26) par la relation

$$K_i=\frac{[In][E]}{[EIn]}\approx\frac{i[E]}{[EIn]} \qquad (VI.33)$$

où i est la concentration totale de l'inhibiteur. On suppose que $i \gg [E]_0$ et que la proportion de l'inhibiteur associé en complexe EIn est négligeable par rapport à i.

La relation (VI.25) doit être remplacée par

$$[E]+[ES]+[EIn]=[E]_0 \qquad (VI.34)$$

Etant donné que, conformément à (VI.33) et (VI.34), la relation entre [E] et [ES] est définie par l'expression

$$[E]\left(1+\frac{i}{K_i}\right)+[ES]=[E]_0$$

l'équation (VI.29) prend, en approximation quasi stationnaire, l'aspect suivant :

$$k_1s\frac{[E]_0-[ES]}{1+\frac{i}{K_i}}-(k_{-1}+k_2)[ES]=0$$

d'où l'on déduit que

$$v = \frac{k_2 s\,|E|_0}{s + K_M\left(1 + \frac{i}{K_i}\right)}$$

ou bien

$$v = \frac{v_{max} s}{s + K_M\left(1 + \frac{i}{K_i}\right)}$$

Cette équation peut être mise sous la forme:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}}\left(1 + \frac{i}{K_i}\right)\frac{1}{s}$$

La grandeur K_i caractérise quantitativement l'efficacité de l'inhibiteur, en sorte que plus efficace est l'inhibiteur, c.-à-d. plus fortement inhibe-t-il le processus catalytique, moindre est la valeur de K_i.

Si l'on connaît les dépendances de $1/v$ vis-à-vis de 1/s pour une concentration imposée en inhibiteur et pour la réaction non inhibée, on pourra déterminer graphiquement K_M $(1 + i/K_i)$ et K_M et, en conséquence, calculer K_i. Chaque série d'expériences doit être effectuée avec une concentration constante en enzyme.

La figure 77 présente à titre d'illustration la dépendance de $1/v$ envers $1/s$ pour l'hydrolyse de la liaison peptidique de la carbobenzyloxyglycylphénylala-

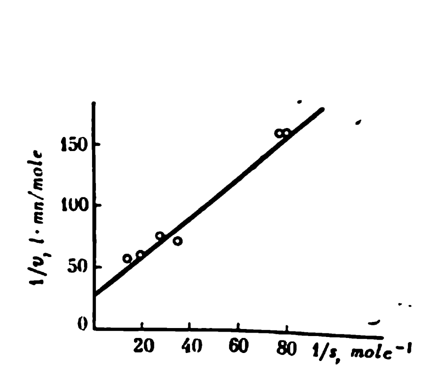


Fig. 77. Relation entre la vitesse d'hydrolyse de la carbobenzyloxyglycylphénylalanine sous l'effet de la carboxypeptidase et la concentration du substrat, relation présentée en coordonnées $1/v$, $1/s$ (selon Kaufmann et Neurath)

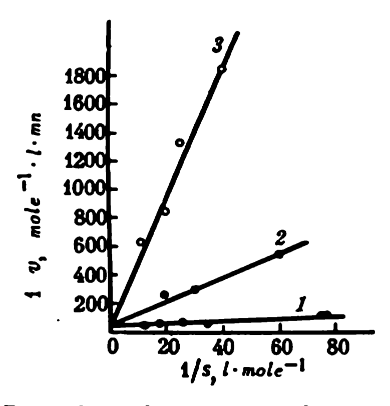


Fig. 78. Relation entre la vitesse d'hydrolyse de la carbobenzyloxyglycylphénylalanine sous l'effet de la carboxypeptidase et la concentration du substrat en l'absence d'inhibiteur (*1*), en présence de 0,002 mole/l d'acide phénylacétique (*2*); en présence de 0,002 mole/l d'acide phénylpropionique (*3*) (selon Kaufmann et Neurath)

nine, catalysée par la carboxypeptidase:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{|}{CH}}\!\!\!\!\!\!\!\!{-}COOH + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}CH_2{-}COOH + H_2N{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

(dans les deux chaînes latérales : $CH{-}CH_2{-}C_6H_5$)

D'après l'inclinaison de la droite on trouve $K_M/v_{max} = 1{,}62$ mn; la longueur délimitée sur l'axe des ordonnées $1/v_{max} = 30$ l·mn/mole, d'où l'on tire $K_M = 1{,}62 : 30 = 0{,}054$ mole/l.

La figure 78 présente une dépendance analogue pour la même réaction effectuée en présence de 0,002 mole/l d'acide phénylacétique (la droite *2*) et en présence de 0,002 mole/l d'acide phénylpropionique (la droite *3*). Pour l'acide phénylacétique $K_M(1 + i/K_i)/v_{max} = 8{,}83$ mn; d'où $K_M(1 + i/K_i) = 8{,}83 : 30 = 0{,}294$ mole/l (la quantité $v_{max} = k_2\,[E]_0$ ne dépend pas de la présence d'inhibiteur). Par conséquent,

$$K_i = iK_M/(0{,}294 - K_M) = \frac{0{,}002\cdot 0{,}054}{0{,}240} = 4{,}5\cdot 10^{-4}\ \text{mole/l}$$

En procédant de la sorte, on peut obtenir pour l'acide phénylpropionique

$$K_i = 0{,}74\cdot 10^{-4}\ \text{mole/l}$$

Le type d'inhibition décrit est habituellement appelé *inhibition compétitive*, car on assiste en l'occurrence à une compétition entre les molécules d'inhibiteur et de substrat qui se disputent la fixation sur le centre actif de l'enzyme. On connaît également d'autres types d'inhibition des réactions enzymatiques dont l'étude dépasse le cadre du présent ouvrage.

Catalyse acide-base spécifique

Dans le cas le plus simple, la catalyse acide est déterminée par le fait que la forme de substrat apte à réagir est une forme protonée. Il s'ensuit que la particule intermédiaire active résulte de la réaction

$$S + H_3O^+ \rightleftharpoons SH^+ + H_2O \qquad (VI.35)$$

(pour des raisons de facilité de compréhension on suppose que la réaction intervienne en solution aqueuse) .

Dans certains cas la particule intermédiaire active se forme par addition de deux protons sur la molécule de substrat, c.-à-d. que

ladite particule prend naissance à la suite de deux réactions consécutives :

$$\begin{aligned} A + H_3O^+ &\rightleftharpoons AH^+ + H_2O \\ AH^+ + H_3O^+ &\rightleftharpoons AH_2^{2+} + H_2O \end{aligned} \qquad (VI.36)$$

Il se peut enfin que la particule intermédiaire active résulte du détachement d'une molécule d'eau à partir de la forme protonée de substrat. A cet effet, la molécule de départ doit renfermer un hydroxyle et l'on peut la désigner par ROH. La particule intermédiaire active se forme en l'occurrence à la suite de deux réactions consécutives :

$$\begin{aligned} ROH + H_3O^+ &\rightleftharpoons ROH_2^+ + H_2O \\ ROH_2^+ &\rightleftharpoons R^+ + H_2O \end{aligned}$$

A titre d'exemple d'une réaction présentant un tel mécanisme de la catalyse acide on peut citer la décarbonylation de l'acide benzoylformique, qui se déroule suivant le schéma :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C{\overset{O}{\swarrow}}\!\!\!\searrow_{OH} \;\underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}}\; C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C{\overset{O}{\swarrow}}\!\!\!\searrow \overset{+}{O}H_2 \;\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}\; C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{+}{C}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{C}O + CO \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5-C{\overset{O}{\swarrow}}\!\!\!\searrow \overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons C_6H_5-C{\overset{O}{\swarrow}}\!\!\!\searrow_{OH} + H^+$$

On constate donc qu'en milieu acide le corps de départ est présent dans tous les cas sous plusieurs formes dont une seule est apte à réagir. Les vitesses de passage d'une forme à une autre étant élevées, il est permis d'estimer que tout au long du processus ces formes sont présentes en concentrations thermodynamiquement équilibrées. Le stade limiteur d'une catalyse acide est représenté ordinairement par la transformation de la forme intermédiaire active en produits de la réaction. La constante de vitesse dudit stade est communément appelée *constante de vitesse vraie* de la catalyse acide. Si l'on désigne la forme intermédiaire active du corps de départ S par S*, la vitesse de la catalyse acide sera égale à

$$v = k\,[S^*] \qquad (VI.37)$$

au cas où S subirait une transformation par le mécanisme monomoléculaire, ou bien à

$$v = k\,[S_1^*]\,[S_2]$$

au cas où S_1 se transformerait en produits de la réaction par interaction avec la molécule d'un autre substrat S_2. Ici [S*] est la concentration thermodynamiquement équilibrée de S*, représentant une

certaine part α de la concentration totale s en corps S. Il sera admis partout dans la suite, en vue de simplifier les inscriptions, que S se transforme par le mécanisme monomoléculaire. La concentration [S*] est proportionnelle à s, c.-à-d. que α ne dépend pas de s et n'est déterminé que par les propriétés du milieu.

Si, au cours du processus, le milieu ne subit aucune modification, on pourra écrire (VII.37):

$$v = k\alpha s = k_{eff} s \tag{VI.38}$$

où k_{eff} est une grandeur qui est constante pendant toute la durée du processus. Elle s'appelle *constante de vitesse effective* et peut être facilement déterminée à partir des données relatives à la cinétique de la disparition de S, par une des méthodes décrites pp. 156-181.

La constante de vitesse vraie peut être trouvée, si l'on connaît la proportion α de la forme intermédiaire active S* dans le corps S. La concentration de S* se prête dans certains cas à la détermination par voie spectroscopique, car les formes différentes de S distinguent fréquemment par leurs spectres. C'est ainsi que la transformation de l'acide *o*-benzoylbenzoïque en anthraquinone s'effectue avec formation intermédiaire d'une forme protonée déshydratée de l'acide *o*-benzoylbenzoïque:

$$\text{ROH} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{ROH}_2^+ \underset{H_2O}{\rightleftharpoons} \text{R}^+ \xrightarrow{+HSO_4^-} \text{anthraquinone}$$

(ROH) (ROH$_2^+$) (R$^+$)

La forme R$^+$ présente un spectre d'absorption caractéristique avec un maximum d'absorption situé à 410 nm, la concentration de cette forme pouvant donc être déterminée par spectroscopie. La figure 79 donne la dépendance que manifeste, envers la proportion α de la forme R$^+$ présente dans le milieu, la constante de vitesse effective pour la transformation de l'acide *o*-benzoylbenzoïque en anthraquinone, opérée au sein d'acide sulfurique de concentrations variées. On constate que ces grandeurs sont proportionnelles l'une à l'autre.

Avec l'augmentation de la concentration en acide, celle en forme intermédiaire active croît et devient égale à l'unité dans la limite, pour une concentration suffisamment grande en acide, c.-à-d. que pratiquement la totalité de S se trouvent convertis en S*.

Dans ce domaine des concentrations en acide, la constante de vitesse effective devient égale à la constante de vitesse vraie et, de

ce fait cette dernière peut être déterminée directement à partir des données relatives à la cinétique de la réaction.

La figure 80 présente la dépendance de la constante de vitesse effective pour la transformation de l'acide *o*-benzoylbenzoïque en anthraquinone vis-à-vis de la concentration en acide sulfurique. On constate que k_{eff} croît avec l'augmentation de la concentration en

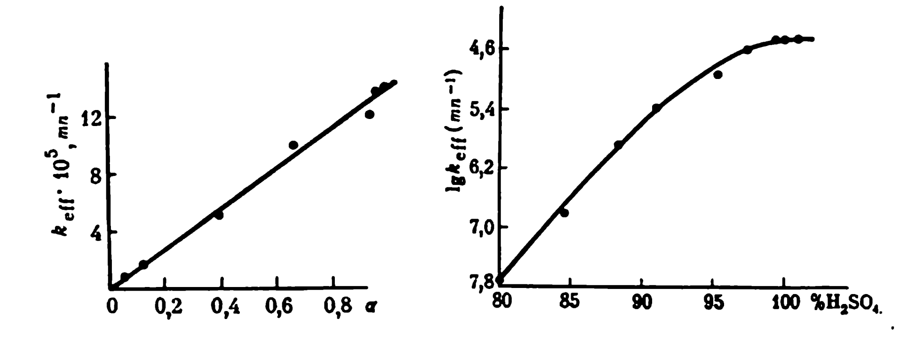


Fig. 79. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la transformation de l'acide *o*-benzoylbenzoïque en anthraquinone à 35 °C vis-à-vis de la proportion de la forme protonée déshydratée (selon Vinnik et Riabova)

Fig. 80. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la transformation de l'acide *o*-benzoylbenzoïque en anthraquinone, effectuée en milieu de H_2SO_4, vis-à-vis de la concentration en H_2SO_4 (selon Vinnik et Riabova)

acide sulfurique, jusqu'à ce que cette constante atteigne une certaine valeur limite. Cette valeur limite n'est autre que la constante de vitesse vraie de la catalyse acide. En procédant de la sorte, la constante de vitesse vraie peut également être déterminée dans les cas où l'on ne dispose pas de méthodes de calcul de la concentration en forme intermédiaire active. Toutefois, la transformation s'effectue ordinairement à une vitesse très élevée, à caus edes concentrations aussi grandes en acide, ce qui empêche l'investigation de la cinétique de la réaction.

On examinera dans ce qui suit les lois cinétiques régissant les phénomènes dans lesquels un substrat protoné fait office de particule intermédiaire active.

La concentration en forme protonée dans les solutions aqueuses est déterminée par l'équilibre (VI.35) ayant pour constante d'équilibre

$$K_b = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}}$$

où a sont les activités des constituants de la réaction ; K_b, la *constante de basicité du substrat*. Le rapport entre les concentrations des

formes protonée et non protonée du substrat est égal à

$$\frac{[SH^+]}{[S]} = K_b \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}$$

où γ représente les coefficients d'activité correspondants.

Le rapport en question est déterminé par la constante de basicité du substrat, ainsi que par le facteur

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}$$

L'expérience acquise en la matière montre que le rapport des coefficients d'activité γ_S/γ_{SH^+} dans un milieu donné et pour une concentration prescrite en acide dépend peu de la nature de la base S. En conséquence, la grandeur h_0 est principalement fonction des propriétés du milieu. Plus grande est la valeur de h_0, plus grand est le rapport $[SH^+]/[S]$ et plus forte est la protonation d'une base donnée.

La grandeur h_0 caractérise donc l'aptitude du milieu à céder le proton, aussi a-t-elle reçu le nom d'*acidité du milieu*. La valeur en peut être facilement calculée à l'aide de la relation

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = K_b h_0$$

si l'on introduit dans le milieu un indicateur B à constante de basicité K_b connue et que l'on mesure le rapport $[BH^+]/[B]$ entre les concentrations des formes protonée et initiale de l'indicateur (si B est l'indicateur, B et BH^+ auront des colorations très différentes et la concentration de chacune des formes pourra être déterminée par colorimétrie ou spectrophotométrie).

Pour les solutions aqueuses diluées on a:

$$a_{H_2O} \approx 1$$

$$\gamma_S \approx \gamma_{SH^+} \approx 1$$

$$a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+]$$

et, partant,

$$h_0 \approx [H_3O^+]$$

c.-à-d. que l'acidité est égale à la concentration en ions hydrogène. Autant que l'on sache, lorsqu'il s'agit des solutions diluées, on se sert souvent de la valeur du pH au lieu de la concentration en ions hydrogène; on procède pareillement quand, au lieu de l'acidité du milieu, on fait appel à la *fonction d'acidité*:

$$H_0 = -\lg h_0$$

qui joue le rôle du pH pour les solutions concentrées d'acides.

Il faut remarquer que dans les solutions concentrées d'acides les valeurs de $[H_3O^+]$ et de h_0 peuvent différer l'une de l'autre de plusieurs ordres. Ainsi, dans H_2SO_4 à 97 %, $h_0 = 10^9$ M, chiffre infiniment plus grand que la valeur de la concentration en ions H_3O^+ présents dans ce milieu. Pour cette raison, lorsqu'on étudie la catalyse acide intervenant dans des solutions d'acides concentrées, le passage de $[H_3O^+]$ à h_0 ou, d'une façon correspondante, du pH à H_0 est tout à fait indispensable, sans avoir le caractère d'une légère correction.

En règle générale, la cinétique de la catalyse acide est étudiée pour une valeur constante de la fonction d'acidité (ou du pH) de la solution, cette constance devant se maintenir tout au long du processus. Etant donné que

$$[SH^+] + [S] = s$$

où s est la concentration totale en S, on aura:

$$\alpha = \frac{[SH^+]}{s} = \frac{k}{1 + \frac{1}{K_b h_0}}$$

et, par conséquent, la constante de vitesse effective sera:

$$k_{eff} = k\alpha = \frac{k}{1 + \frac{1}{K_b h_0}} \qquad (VI.39)$$

Si $K_b h_0 \ll 1$, c.-à-d. que $H_0 > pK_b$, on aura:

$$k_{eff} = kK_b h_0$$

d'où il découle que la constante de vitesse est proportionnelle à l'acidité du milieu. On en déduit:

$$\lg k_{eff} = \lg kK_b - H_0$$

Il s'ensuit que $\lg k_{eff}$ dépend de façon linéaire vis-à-vis de la fonction d'acidité du milieu, le coefficient angulaire d'inclinaison de la droite représentant cette dépendance étant égal à —1.

La figure 81 présente à titre d'illustration, en coordonnées $\lg k_{eff}$, H_0, la dépendance de la constante de vitesse effective envers la fonction d'acidité pour la décarbonylation de l'acide formique

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

Les points expérimentaux, en parfait accord avec la relation précitée, viennent se ranger sur une droite, la tangente de l'angle d'inclinaison de laquelle est égale à —1. A partir de la dépendance de $\lg k_{eff}$ vis-à-

vis de H_0 on peut trouver le produit kK_b. La constante de vitesse vraie ne peut être établie au moyen de mesures cinétiques. Afin de pouvoir la déterminer, il faut trouver par une voie indépendante la constante de basicité de HCOOH.

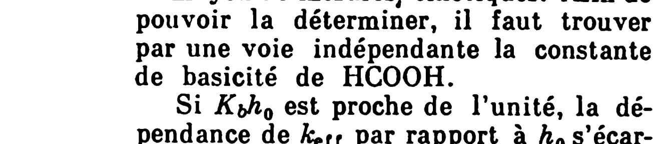


Fig. 81. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la décarbonylation de HCOOH en milieu d'acide sulfurique vis-à-vis de la fonction de l'acidité (selon Hammett)

Si $K_b h_0$ est proche de l'unité, la dépendance de k_{eff} par rapport à h_0 s'écartera de la dépendance linéaire et k_{eff} tendra vers une valeur limite égale à la constante de vitesse vraie. Pour cette gamme de valeurs de h_0, on peut, d'après la dépendance de k_{eff} envers h_0, déterminer la constante de vitesse vraie et la constante de basicité K_b. A cette fin, il est utile de présenter la relation (VI.39) sous la forme:

$$\frac{1}{k_{eff}}=\frac{1}{k}+\frac{1}{kK_b}\cdot\frac{1}{h_0}$$

Présentant graphiquement la dépendance de la constante de vitesse effective d'une catalyse acide vis-à-vis de l'acidité du milieu en coordonnées $1/k_{eff}$, $1/h_0$, on peut déterminer k d'après la longueur du tronçon délimité sur l'axe des ordonnées par la droite obtenue.

A titre d'exemple on peut citer l'hydrolyse catalytique acide de la 3-isopropyl-2-terbutyloxaziridine, opérée dans une solution aqueuse de $HClO_4$ et ayant pour équation brute:

$$\underset{\text{O}-\text{N}-\text{C(CH}_3)_3}{\overset{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\quad\text{H}}{\text{C}}} + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHC(=O)H + CH_3NH_2 + (CH_3)_2CO$$

Le stade limiteur du processus est l'ouverture du noyau oxaziridinique dans la molécule protonée d'oxaziridine de départ:

$$\underset{\text{O}-\text{N}-\text{C(CH}_3)_3}{\overset{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\quad\text{H}}{\text{C}}} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{H}\overset{+}{\text{O}}-\text{N}-\text{C(CH}_3)_3}{\overset{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\quad\text{H}}{\text{C}}} \longrightarrow \underset{\text{HO}\quad\overset{+}{\text{N}}-\text{C(CH}_3)_3}{\overset{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\quad\text{H}}{\text{C}}}$$

suivie d'une migration rapide d'un radical CH_3 de C à N et d'une hydrolyse de la liaison C — N par l'eau.

La figure 82 présente la dépendance de la constante de vitesse effective k_{eff} de la réaction vis-à-vis de l'acidité en coordonnées $1/k_{eff}$, $1/h_0$. On constate que les points expérimentaux se rangent parfaitement sur une droite. A partir de la

longueur délimitée par cette ligne sur l'axe des ordonnées on trouve la constante de vitesse vraie $k = 9.3 \cdot 10^{-3}$ mn^{-1}, alors qu'à partir de la tangente de l'angle d'inclinaison on trouve le produit $kK_b = 4 \cdot 10^{-3}$ l/mole·mn et, par là même, $K_b = 0,43$ l/mole.

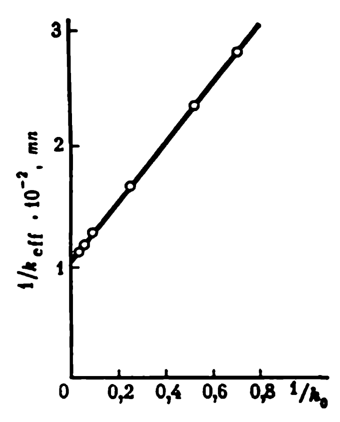


Fig. 82. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la réaction d'hydrolyse acide de l'isopropyl-3-terbutyl-2-oxaziridine en milieu de $HClO_4$ vis-à-vis de l'acidité du milieu (selon Butler)

Dans le cas général, le substrat (ou plusieurs substrats) devient une partie intégrante d'un système assez complexe d'équilibres acide-base, c.-à-d. qu'il existe sous plusieurs formes qui diffèrent entre elles par le nombre et la position des protons et dont l'une seule soit apte à réagir. La concentration de chacune des formes est proportionnelle à la concentration totale en substrat s et l'expression (VI.38) reste en vigueur, à cette seule différence que la dépendance de α et, de ce fait, de k_{eff} envers le pH ou H_0 devienne plus complexe.

Par exemple, si la forme réactive du substrat est représentée par sa forme deux fois protonée, la concentration en est déterminée par les valeurs des constantes d'équilibre de la réaction (VI.36):

$$K_{b1} = \frac{a_{H_2O} a_{SH^+}}{a_{H_3O^+} a_S}$$

$$K_{b2} = \frac{a_{H_2O} a_{SH_2^{2+}}}{a_{H_3O^+} a_{SH^+}}$$

La concentration totale du substrat S étant en l'occurrence égale à

$$s = [S] + [SH^+] + [SH_2^{2+}]$$

on a:

$$[SH_2^{2+}] = \frac{s}{1 + \frac{1}{K_{b1} h_0} + \frac{1}{K_{b1} K_{b2} h_0^2}}$$

et, partant,

$$k_{eff} = \frac{k}{1 + \frac{1}{K_{b1} h_0} + \frac{1}{K_{b1} K_{b2} h_0^2}}$$

Si h_0 a des valeurs pour lesquelles l'inégalité $K_{b1} K_{b2} h_0^2 \ll K_{b1} h_0 < 1$ est valable, on aura:

$$k_{eff} = k K_{b1} K_{b2} h_0^2$$

c.-à-d. que la constante de vitesse effective est proportionnelle au carré de la concentration en ions H_3O^+. La transposition benzidinique est un exemple typique d'une telle réaction :

$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_2{-}\overset{+}{N}H_2{-}C_6H_5 + 2H_2O$$

$$\downarrow$$

$$H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2 + 2H_3O^+$$

La figure 55 (p. 195) présente la dépendance de la constante de vitesse effective pour cette réaction vis-à-vis de la concentration en ions H_3O^+ et met en évidence que ladite réaction est du deuxième ordre par rapport à H_3O^+.

Des relations similaires peuvent être également obtenues pour la catalyse par les bases, si le rôle du catalyseur se ramène à la conversion d'un substrat faiblement nucléophile SH dans une forme plus nucléophile S^- apte à la réaction avec un réactif électrophile faible. Dans une solution aqueuse diluée la concentration en S^- est déterminée à partir de la relation

$$\frac{[S^-]\,[H_3O^+]}{[SH]} = K_{SH}$$

où K_{SH} est la constante d'ionisation de SH, et à partir de la relation

$$[SH] + [S^-] = s$$

Elle est donc égale à

$$[S^-] = \frac{s}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{SH}}} \qquad \text{(VI.40)}$$

La constante de vitesse effective pour la catalyse basique est alors égale à

$$k_{eff} = \frac{k}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{SH}}}$$

où k est la constante de vitesse vraie pour la transformation de S^-.

Pour $[H_3O^+] \gg K_{SH}$, c.-à-d. pour un $pH < pK_{SH}$, cette relation peut s'écrire :

$$k_{eff} = \frac{kK_{SH}}{[H_3O^+]}$$

d'où l'on tire :

$$\lg k_{eff} = \lg kK_{SH} + pH \qquad \text{(VI.41)}$$

Avec l'augmentation du pH, k_{eff} va croissant jusqu'à une valeur limite égale à la constante de vitesse vraie k, cette valeur correspondant

à la conversion de la totalité du substrat dans une forme ionisée apte à réagir.

La figure 83 donne à titre d'exemple la dépendance de lg k_{eff} vis-à-vis du pH pour la réaction du carbodiimide avec l'uridine, dans laquelle, comme il a été indiqué p. 291, intervient une forme ionisée de l'uridine. La valeur du pK pour l'uridine se chiffre par

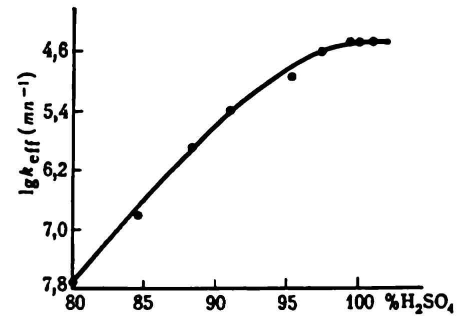


Fig. 83. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la réaction de l'uridine avec le β-(4-morpholinyl)éthylcyclohexylcarbodiimide vis-à-vis du pH, à 20 °C (selon Knorre et Mouchinskaïa)

Fig. 84. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la réaction de l'uridine avec le β-(4-morpholinyl)éthylcyclohexylcarbodiimide vis-à-vis de la proportion de la forme ionisée de l'uridine (selon les données tirées de la figure 83)

9,6. Conformément à (VI.41), pour un $p\text{H} < 9{,}6$ on observe une dépendance linéaire de lg k_{eff} vis-à-vis du pH, la tangente de l'angle d'inclinaison étant voisine de l'unité. Pour un $p\text{H} > pK$ on observe un net écart à la dépendance linéaire. En même temps, comme il ressort de la relation, représentée fig. 84, en coordonnées logarithmiques entre k_{eff} et la proportion α de la forme ionisée de l'uridine, proportion calculée d'après (VI.40), la proportionalité entre k_{eff} et α est valable pour toute la gamme étudiée de pH.

Dans les cas envisagés de la catalyse acide-base la vitesse de la réaction était tributaire de la concentration équilibrée en forme protonée ou ionisée du substrat et, de ce fait, elle n'était fonction que du pH (dans le cas des solutions concentrées d'acides, de H_0), autrement dit de la concentration en ions H_3O^+ ou OH^-, quel que fût l'acide ou la base qui était à l'origine du milieu considéré. Pour cette raison, le type de catalyse examiné ci-dessus a reçu le nom de *catalyse acide spécifique* par l'ion hydroxinium ou, de façon correspondante, *catalyse basique spécifique* par l'ion hydroxyle.

Catalyse acide-base générale. Relation de Brönsted

En dehors de la catalyse spécifique, des cas peuvent se présenter où la constante de vitesse effective de la réaction catalytique dépend de la nature et de la concentration de l'acide ou de la base utilisés

comme catalyseur. La catalyse de ce genre a reçu le nom de *catalyse acide-base générale*. Le fait de l'existence d'une catalyse acide-base générale témoigne de l'intervention du catalyseur dans le stade limiteur du processus.

Ce phénomène peut avoir lieu dans le cas où le transfert de proton est lui-même un stade lent, ce qui survient, en particulier, lors de l'arrachement du proton à l'atome C. Les constantes de vitesse pour l'ionisation de la liaison C—H sont faibles comparativement aux constantes de vitesse pour l'ionisation des liaisons X—H, plus polaires, notamment de la liaison O—H. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut expliquer la catalyse basique générale qui a lieu lors de l'énolisation de l'acétone, laquelle nécessite le détachement d'un ion H^+ à partir de CH_3.

On observe une catalyse acide-base générale dans le cas où le catalyseur non seulement fait passer le substrat dans une forme plus réactive, mais aussi intervient dans sa transformation ultérieure. A titre d'exemple on peut envisager la catalyse acide de l'énolisation de l'acétone. La protonation de l'oxygène appartenant à la fonction carbonyle de l'acétone favorise le détachement du proton à partir de CH_3 par une base conjuguée. Le schéma de la réaction peut s'écrire :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+HA \rightleftarrows CH_3-\underset{\underset{^+O-H}{\|}}{C}-CH_3+A^- \qquad (VI.42)$$

$$CH_3-\underset{\underset{^+O-H}{\|}}{C}-CH_3+A^- \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{|}}{C}=CH_2+HA$$

La vitesse de la réaction est en l'occurrence égale à

$$v = k[CH_3C(OH)CH_3^+][A^-] \qquad (VI.43)$$

La constante d'équilibre de la réaction (VI.42) étant égale à

$$K = \frac{[CH_3C(OH)CH_3^+]\,[A^-]}{[CH_3COOH_3]\,[HA]}$$

il est facile, en supposant que la concentration en acétone non protonée est pratiquement égale à la concentration totale en forme cétonique de l'acétone (le degré de protonation de la forme cétonique est très faible), d'écrire (VI.43) comme suit :

$$v = kK\,[CH_3COCH_3]\,[HA]$$

De cette manière, l'expression pour la vitesse de la réaction comporte la concentration en acide et des paramètres cinétiques tributaires de la nature de l'acide, c.-à-d. que l'on assiste à une catalyse acide générale.

En procédant de la sorte, on peut démontrer que si le premier stade (stade réversible) donne lieu à un détachement du proton à partir du substrat pour faire passer celui-ci dans une forme apte à réagir, cette dernière forme subissant la transformation pendant le

stade limiteur avec participation d'un acide conjugué, il sera permis de constater qu'il s'agit d'une catalyse basique générale.

La catalyse acide-base générale a été étudiée le plus en détail en solutions aqueuses. Dans ce cas, il est nécessaire de faire entrer en ligne de compte, en plus de l'action catalytique exercée par la base ou l'acide introduits dans la solution, également l'effet catalytique produit par OH^- ou H_3O^+ respectivement, ainsi que par l'eau elle-même. De ce fait, s'il s'agit de la catalyse basique générale, l'équation cinétique pour la transformation du substrat SH s'écrira:

$$-v_{SH} = k^{(b)}_{H_2O}[H_2O][SH] + k_{OH^-}[OH^-][SH] + k_B[B][SH] = (k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] + k_B[B])[SH]$$

alors que pour la catalyse acide générale elle prend l'aspect:

$$-v_S = (k^{(a)}_{H_2O}[H_2O] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_A[HA])[S]$$

Si la réaction s'effectue avec un pH du milieu et une concentration du catalyseur invariables, elle sera du premier ordre. La constante de vitesse effective en peut être déterminée par une des méthodes décrites pp. 156-168; cette constante est égale, s'il s'agit de la catalyse basique, à

$$k_{eff} = k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] + k_B[B]$$

et pour la catalyse acide, elle sera:

$$k_{eff} = k^{(a)}_{H_2O}[H_2O] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_A[HA]$$

Pour un pH imposé, k_{eff} dépend de façon linéaire de la concentration de la base, la valeur de k_B ou de k_A étant donnée graphiquement par l'inclinaison de la droite représentant cette dépendance, alors que la longueur délimitée sur l'axe des ordonnées fournit la valeur de $k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-]$ ou de $k^{(a)}_{H_2O}[H_2O] + k_{H_3O^+}[H_3O^+]$. L'inclinaison de la droite doit varier d'un acide ou base à un autre, tandis que la longueur délimitée sur l'axe des ordonnées n'est déterminée que par le pH de la solution.

La figure 85 présente à titre d'illustration les dépendances de k_{eff} vis-à-vis de la concentration de la base — l'anion de l'acide faible — pour plusieurs anions intervenant dans la mutarotation du glucose. Il en ressort que pour un certain nombre d'anions la dépendance de k_{eff} vis-à-vis de la concentration en anion se présente sous forme d'une droite, individuelle pour chaque anion, toutes les droites croisant l'axe des ordonnées dans un même point.

Afin de pouvoir déterminer les constantes de vitesse caractérisant l'interaction du substrat avec H_2O et OH^- ou H_3O^+, il est nécessaire de trouver la valeur de $k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-]$ ou de $k^{(a)}_{H_2O}[H_2O] + k_{H_3O^+}[H_3O^+]$ pour plusieurs valeurs du pH. On pourra alors, d'après l'inclinaison de la droite représentant la dépendance de cette valeur vis-à-vis de $[OH^-]$ ou $[H_3O^+]$ respectivement, dé-

terminer k_{OH^-} ou $k_{H_3O^+}$ pour trouver ensuite, dès que l'on connaît ces grandeurs $k^{(b)}_{H_2O}$ ou $k^{(a)}_{H_2O}$ respectivement.

Les grandeurs $k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-]$ et $k^{(a)}_{H_2O}[H_2O] + k_{H_3O^+}[H_3O^+]$ peuvent être trouvées par le procédé précédemment décrit comme étant les tronçons délimités sur l'axe des ordonnées par la droite représentant la dépendance entre la constante de vitesse

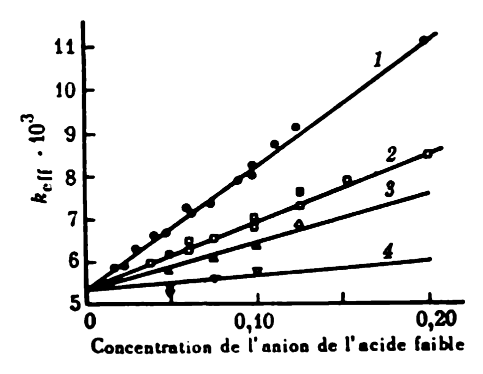


Fig. 85. Dépendance de la constante de vitesse effective pour la mutarotation du glucose vis-à-vis de la concentration en anion d'un acide faible: acétate (*1*); formiate (*2*); toluilate (*3*); salicylate (*4*) (selon Brönsted et Guggenheim)

effective k_{eff} de la réaction catalytique et [B] ou [HA] dans une série d'expériences opérées à un *p*H donné.

Il est facile de remarquer que ces grandeurs ne sont autres que les constantes de vitesse effectives pour une réaction intervenant dans une solution aqueuse ne contenant, hormis H_2O elle-même, OH^- ou H_3O^+, aucune autre particule de caractère acide ou basique. Les solutions de ce genre sont celles des bases fortes ou des acides forts totalement ionisés. Ainsi, dans une solution de NaOH la constante de vitesse effective pour la réaction catalysée par les bases est égale à

$$k_{eff} = k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] = k^{(b)}_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[NaOH]$$

En mesurant la dépendance de la constante de vitesse effective envers la concentration de NaOH, on peut trouver k_{OH^-} d'après l'inclinaison de la droite représentant cette dépendance.

Etant donné que dans les réactions du type considéré le stade limiteur est représenté par le transfert protonique de la molécule de substrat à la base catalysante ou de l'acide catalysant à la molécule de substrat, on doit observer dans ces réactions un effet isotopique considérable. On étudie habituellement l'effet isotopique dans ces réactions par confrontation des vitesses de la réaction dans H_2O et D_2O.

Conformément aux conclusions théoriques, les constantes de vitesse dans H_2O s'avèrent nettement supérieures à celles que l'on

obtient pour D_2O. C'est ainsi que dans la réaction de mutarotation du glucose $k_{H_3O^+}/k_{D_3O^+} = 1{,}37$, $k_{H_2O}/k_{D_2O} = 3{,}8$. La catalyse de cette même réaction par la base CH_3COO^- donne un effet isotopique égal à 2,38.

L'apparition d'un effet isotopique constitue un caractère distinctif des réactions du type considéré par rapport aux réactions de catalyse acide examinées dans le paragraphe précédent et dans lesquelles le stade limiteur est la transformation de la forme protonée. Dans ce dernier cas, en vertu du fait que D_3O^+ est un acide plus fort que

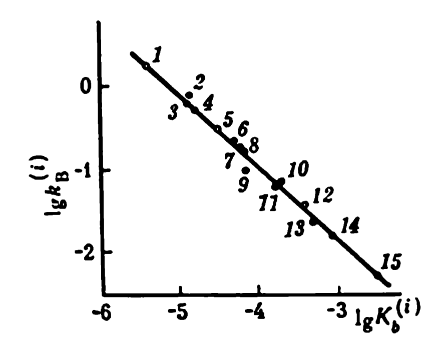


Fig. 86. Dépendance de la constante de vitesse pour la décomposition du nitramide catalysée par des bases vis-à-vis de la constante de basicité de la base faisant office de catalyseur (selon Brönsted) :
1 — $^-OOCCH_2CH_2COO^-$; 2 — $^-OOCCH(OH)CH_2COO^-$; 3 — $CH_3CH_2COO^-$; 4 — CH_3COO^-; 5 — $^-OOCCH_2CH_2COOH$; 6 — $C_6H_5CH_2COO^-$; 7 — $C_6H_5COO^-$; 8 — $^-OOCCH(OH)—CH(OH)COO^-$; 9 — $^-OOC—COO^-$; 10 — $HCOO^-$; 11 — $^-OOCCH(OH)CH_2COOH$; 12 — $^-OOCCH(OH)CH(OH)COOH$; 13 — o-$C_6H_4(COOH)COO^-$; 14 — o-$C_6H_4(OH)COO^-$; 15 — $H_2PO_4^-$

Fig. 87. Dépendance de la constante de vitesse pour l'ioduration de l'acétone, catalysée par des acides, vis-à-vis de la constante d'ionisation de l'acide servant de catalyseur (selon Bell) :
1 — triméthylacétique; 2 — propionique; 3 — acétique; 4 — β-chloropropionique; 5 — glycolique; 6 — monochloracétique; 7 — α, β-dibromopropionique; 8 — dichloracétique

H_3O^+, la concentration en forme protonée, et par voie de conséquence la vitesse de la réaction, sera dans D_2O un peu plus grande que dans H_2O.

S'il s'agit de la catalyse acide-base générale et acide générale, les constantes de vitesse des réactions catalytiques $k^{(i)}$ et les constantes de basicité des bases catalysantes $K_b^{(i)}$ ou les constantes d'ionisation des acides catalysants $K_a^{(i)}$ sont liées par la relation corrélative de Brönsted qui s'écrit comme suit :

$$k_B^{(i)} = G_b\,(K_b^{(i)})^{\beta}$$
$$k_A^{(i)} = G_a\,(K_a^{(i)})^{\alpha}$$

ou bien

$$\lg k_B^{(i)} = \lg G_b + \beta \lg K_b^{(i)} \tag{VI.44}$$

$$\lg k_A^{(i)} = \lg G_a + \alpha \lg K_a^{(i)} \tag{VI.45}$$

où G_b, β, G_a, α sont des paramètres empiriques constants pour une réaction donnée.

La figure 86 présente les données correspondantes pour la catalyse basique générale de la décomposition du nitramide, et la figure 87, celles pour la catalyse acide générale de l'ioduration de l'acétone (c.-à-d., de fait, pour l'énolisation de l'acétone, stade limiteur de l'ioduration). On constate que les relations (VI.44) et (VI.45) sont parfaitement valables.

§ 4. Réactions autocatalytiques

Des mécanismes cinétiques intéressants sont observés dans le cas où l'action catalytique sur une réaction est exercée par l'un des produits de cette réaction. Un tel phénomène a reçu le nom d'*autocatalyse*. Un caractère distinctif de la réaction autocatalytique réside dans le fait que le processus s'effectue à une concentration variable croissante du catalyseur. C'est pourquoi la vitesse de la réaction autocatalytique croît au début de la réaction et ne diminue qu'aux stades subséquents, à la suite du décroissement de la concentration en corps initiaux. La portion originelle de la courbe cinétique pour le produit de la réaction est orientée par sa convexité vers le bas (fig. 88). La courbe cinétique pour le produit de la réaction autocatalytique présente une allure en forme de S, semblable à celle de la courbe cinétique pour le produit de deux réactions consécutives (voir § 2, chapitre V).

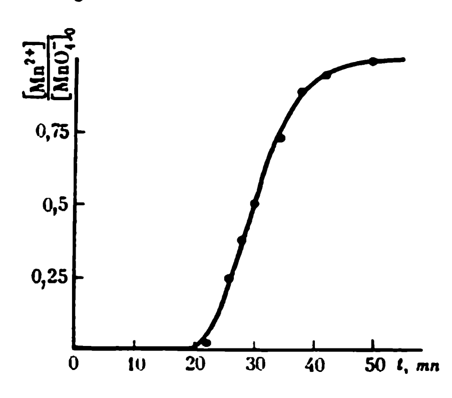


Fig. 88. Courbe cinétique pour la réaction autocatalytique d'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium, effectuée en solution aqueuse à 25 °C (selon Chafigoulline)

Une réaction autocatalytique peut apparaître si, à côté d'une transformation autocatalytique du corps initial A en produit de la réaction B, une transformation non catalytique de A en B est possible, ou bien si, au moment de départ, une faible quantité du produit de la réaction (amorce) est présente dans le système.

Dans le cas le plus simple d'une réaction autocatalytique du premier ordre par rapport à A et B, la vitesse de formation du

produit de la transformation est égale à

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

En désignant par x l'accroissement de [B] par suite de la réaction, c.-à-d. en posant $x = [B] - [B]_0$ et en tenant compte que l'accroissement de [B] est égal au décroissement de [A], il est facile d'obtenir l'équation suivante:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x) \qquad \text{(VI.46)}$$

Une équation du même type s'obtient dans le cas où aucune amorce n'est introduite dans le système mais, parallèlement à la transformation autocatalytique, il y a une transformation non catalytique de A en B, qui se déroule comme une réaction du premier ordre. On a en l'occurrence:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] + k_0[A]$$

d'où l'on tire:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)\left(x + \frac{k_0}{k}\right)$$

Cette équation coïncide, du point de vue formel, avec (VI.46), à cette seule différence qu'à la place de $[B]_0$ y figure k_0/k. L'intégration de l'équation (VI.46) fournit:

$$k([A]_0 + [B]_0)\,t = \ln\left(\frac{[B]_0 + x}{[A]_0 - x}\,\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) \qquad \text{(VI.47)}$$

ou bien, sous une forme résolue par rapport à x,

$$x = \frac{[B]_0\,(e^{k([A]_0+[B]_0)t} - 1)}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0}\,e^{k([A]_0+[B]_0)t}} \qquad \text{(VI.48)}$$

Si l'on introduit des variables et paramètres sans dimension

$$\frac{x}{[A]_0} = \xi; \quad k[A]_0 t = \tau; \quad \frac{[B]_0}{[A]_0} = \xi_0$$

l'équation (VI.46) prendra l'aspect:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi)(\xi_0 + \xi) \qquad \text{(VI.49)}$$

et l'équation (VI.48) sera mise sous la forme:

$$\xi = \frac{\xi_0\,[e^{(1+\xi_0)\tau} - 1]}{1 + \xi_0 e^{(1+\xi_0)\tau}} \qquad \text{(VI.50)}$$

La figure 89 donne les courbes cinétiques de la réaction autocatalytique, calculées d'après (VI.50) et présentées en variables sans dimension pour des valeurs différentes du paramètre ξ_0. On constate

que pour les faibles valeurs de ξ_0, pendant un laps de temps considérable, la quantité ξ (rendement en produit de la réaction) demeure infinitésimale pour se mettre à croître sensiblement. Si l'on ne dispose pas de méthodes très sensibles pour mesurer la concentration en produit de la réaction, on ne saura enregistrer, durant un laps de temps considérable, aucune réaction dans le système.

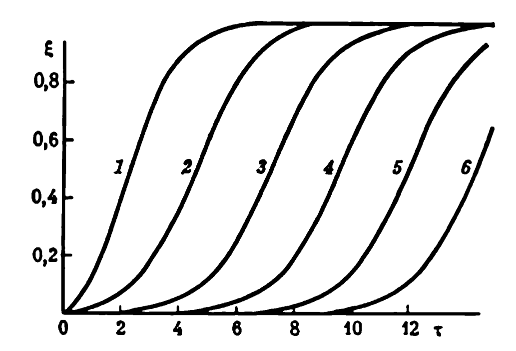


Fig. 89. Courbes cinétiques pour la réaction autocatalytique en coordonnées sans dimension pour diverses valeurs de ξ_0:
1 — $\xi_0 = 10^{-1}$; *2* — $\xi_0 = 10^{-2}$; *3* — $\xi_0 = 10^{-3}$; *4* — $\xi_0 = 10^{-4}$; *5* — $\xi_0 = 10^{-5}$; *6* — $\xi_0 = 10^{-6}$

La première période de la réaction, pendant laquelle la vitesse de la réaction est infinitésimale et qui est suivie d'une période d'évolution rapide de la transformation chimique, est appelée *période d'induction.*

L'existence d'une période d'induction est caractéristique non seulement des réactions autocatalytiques mais aussi de quelques autres types de réactions (notamment des réactions en chaîne ramifiées).

La position du point d'inflexion sur la courbe cinétique de la réaction autocatalytique est déterminée par la condition $d^2\xi/d\tau^2 = 0$, ce qui équivaut à la condition $d/d\xi\ (d\xi/d\tau) = 0$, étant donné que

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)\frac{d\xi}{d\tau}$$

et que $d\xi/d\tau$ est différent de zéro au long du processus. On a donc la relation suivante qui correspond au point d'inflexion, compte tenu de (VI.49):

$$\frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\xi}[(1-\xi)(\xi_0+\xi)] = 1-\xi_0-2\xi = 0$$

d'où l'on déduit:

$$\xi = \frac{1-\xi_0}{2}$$

Si ξ_0 est suffisamment faible, le point d'inflexion correspondra au moment vers lequel une moitié du corps de départ aura été transformée en produit de la réaction.

Dans d'autres cas, plus compliqués, le point d'inflexion peut être déplacé du côté des taux de transformation supérieurs ou inférieurs à la moitié. Par exemple, si la réaction est du deuxième ordre par rapport au produit de la transformation et du premier ordre par rapport au corps initial, la cinétique de la réaction sera décrite par l'équation

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1-\xi)(\xi_0+\xi)^2$$

et la position du point d'inflexion sera déterminée par la condition

$$\frac{d}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{d}{d\xi}[(1-\xi)(\xi_0+\xi)^2] = (\xi_0+\xi)(2-\xi_0-3\xi) = 0$$

Par conséquent, on aura pour le point d'inflexion

$$\xi = \frac{2-\xi_0}{3}$$

Dans ce cas, pour les faibles valeurs de ξ_0 le point d'inflexion sera atteint vers le moment où deux tiers du corps de départ auront été disparus dans la réaction. D'une façon analogue, si la réaction est du deuxième ordre par rapport au corps de départ et du premier ordre par rapport au produit de la transformation, on aura:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1-\xi)^2(\xi_0-\xi)$$

et pour le point d'inflexion

$$\xi = \frac{1-2\xi_0}{3}$$

De la sorte, pour les faibles ξ_0 le point d'inflexion est atteint vers le moment où un tiers du corps de départ est dépensé.

Si l'on a obtenu par voie expérimentale la courbe cinétique pour une réaction autocatalytique qui se déroule suivant l'équation (VI.46) et qu'il s'agisse d'en calculer les paramètres k et $[B]_0$, on pourra recourir à l'équation (VI.47) ou (VI.48). Ces paramètres sont les plus faciles à trouver dans le cas où $[B]_0 \ll [A]_0$. On peut alors écrire la relation (VI.50) sous la forme:

$$\lg\frac{\xi}{1-\xi} = \lg\xi_0 + 0{,}434k\,[A]_0\,t \qquad \text{(VI.51)}$$

Ayant trouvé graphiquement la dépendance de $\lg[\xi/(1-\xi)]$ vis-à-vis de t, on pourra, d'après l'inclinaison de la droite obtenue, déterminer $0{,}434k\,[A]_0$ et k, alors que la longueur du tronçon délimité par cette droite sur l'axe des ordonnées fournira $\lg\xi_0$ et, par là même, ξ_0.

Si ξ_0 ne peut être admis faible par rapport à l'unité, on pourra trouver cette grandeur en connaissant les valeurs de ξ_1 et de ξ_2 répondant à deux moments t_1 et t_2. A cette fin, il faut substituer les valeurs de ξ_1 et de t_1 ainsi que celles de ξ_2 et de t_2 dans (VI.50) puis résoudre le système ainsi obtenu de deux équations transcendantes:

$$\xi_1 = \frac{\xi_0 \left(e^{k[A]_0(1+\xi_0)t_1} - 1\right)}{1 + \xi_0 e^{k[A]_0(1+\xi_0)t_1}}$$

$$\xi_2 = \frac{\xi_0 \left(e^{k[A]_0(1+\xi_0)t_2} - 1\right)}{1 + \xi_0 e^{k[A]_0(1+\xi_0)t_2}}$$

Pour résoudre ce système d'équations, il est le plus pratique de déterminer ξ_1 et ξ_2 pour les moments unis par la relation

$$t_2 = 2t_1$$

On pourra alors, en posant que

$$z = e^{k[A]_0(1+\xi_0)t_1} \qquad \text{(VI.52)}$$

mettre les équations sous la forme:

$$\xi_1 = \frac{\xi_0 (z - 1)}{1 + \xi_0 z}$$

$$\xi_2 = \frac{\xi_0 (z^2 - 1)}{1 + \xi_0 z^2}$$

Il ressort de ces équations que

$$\xi_0 = \frac{\xi_1}{z - 1 - \xi_1 z} = \frac{\xi_2}{z^2 - 1 - \xi_2 z^2} \qquad \text{(VI.53)}$$

et, par conséquent, z est trouvé à partir de l'équation carrée:

$$(1 - \xi_2)\, \xi_1 z^2 - (1 - \xi_1)\, \xi_2 z + (\xi_2 - \xi_1) = 0$$

Après avoir obtenu z, il est facile de déterminer ξ_0 à partir de (VI.53), et dès que l'on connaît z et ξ_0, trouver k qui, comme il ressort de (VI.52), est égal à

$$k = \frac{\ln z}{[A]_0 (1 + \xi_0) t_1}$$

L'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium peut servir d'exemple de la réaction autocatalytique. Cette réaction se déroule par un mécanisme complexe dont le stade limiteur est l'interaction de MnO_4^- avec l'ion Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^{2-} + Mn^{3+}$$

L'ion Mn^{3+} qui en résulte oxyde ultérieurement $H_2C_2O_4$ pour donner CO_2 et Mn^{2+}:

$$H_2C_2O_4 + 2Mn^{3+} \longrightarrow H_2O + 2CO_2 + 2Mn^{2+}$$

(ce dernier processus comporte vraisemblablement deux stades).

La vitesse de la réaction est égale à celle du stade limiteur et proportionnelle au produit de la concentration de l'un des corps initiaux par la concentration de l'un des produits de la réaction. C'est pourquoi la vitesse de la réaction est décrite par l'équation (VI.46).

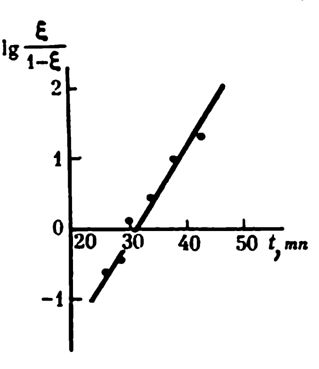


Fig. 90. Dépendance envers le temps du rendement en produit de la réaction autocatalytique, en coordonnées lg [$\xi/(1-\xi)$], t, dépendance calculée à partir des données tirées de la figure 88

La figure 88 présente la courbe cinétique de la réaction, obtenue à 25 °C et pour les concentrations initiales en $KMnO_4$ égale à 0,00128 mole/l et en $H_2C_2O_4$ égale à 0,00264 mole/l. La réaction a une période d'induction considérable, ce qui témoigne que la valeur de ξ_0 est faible. Pour cette raison, pour calculer ξ et k, on peut se servir de la relation approximative (VI.51). Dans la figure 90 les données expérimentales sont portées en coordonnées lg [$\xi/(1-\xi)$], t. Les points se rangent, dans les limites de la dispersion, sur une droite, de l'inclinaison de laquelle on tire que $0.434k[A]_0 = 0{,}130$ mn^{-1}, d'où l'on déduit $k = 234$ l/mole·mn. Pour $t = 31$ mn, lg [$\xi/(1-\xi)$] = 0, d'où il s'ensuit que

$$\lg \xi_0 = -0{,}130 \cdot 31 = -4{,}03$$

$$\xi_0 = 9{,}3 \cdot 10^{-5}$$

CHAPITRE VII

RÉACTIONS EN CHAÎNE

§ 1. Mécanisme des transformations chimiques en chaîne et ses stades élémentaires

Mécanisme des transformations en chaîne

Dans la plupart des réactions chimiques les particules intermédiaires sont des radicaux libres. Suivant le type de la réaction chimique la valence libre peut se conserver ou disparaître au cours des transformations des radicaux libres. Trois types principaux de processus conduisent à la disparition des valences libres:

1) interaction du radical libre avec le composé du métal de transition qui est susceptible de céder au radical libre un électron ou le gagner;

2) interaction du radical libre avec la paroi du vase réactionnel;

3) interaction de deux radicaux libres (recombinaison ou disproportionation).

Les processus du premier type ne peuvent se produire qu'en présence de composés des métaux de transition. Les processus du deuxième type n'interviennent avec une vitesse considérable que dans les gaz sous basses pressions, quand les radicaux libres, se formant dans le système, diffusent aisément vers la paroi du vase réactionnel. Pour la troisième voie de disparition de la valence libre la rencontre de deux radicaux libres est indispensable, ce qui est improbable dans le cas de faibles concentrations des radicaux libres.

C'est pourquoi, dans toute une série de réactions, l'interaction des radicaux libres avec des molécules de corps initiaux ou de solvant et les transformations monomoléculaires des radicaux libres — isomérisation ou décomposition — se sont avérées beaucoup plus probables. En vertu de la conservation de la valence libre à la suite d'un tel processus, il se forme dans le système un nouveau radical libre. Si ce radical libre n'est pas inactif à cause de ses particularités structurales, il réagira à son tour avec une molécule de corps de départ ou de solvant en formant un nouveau radical libre. La succession de telles transformations aura lieu jusqu'à ce que le radical libre né à l'un des stades se rencontre avec un autre radical libre ou soit capté par la paroi du vase réactionnel.

Ainsi, il se produit dans le système une transformation successive des uns radicaux libres en uns autres:

$$\dot{R}_1 \longrightarrow \dot{R}_2 \longrightarrow \dot{R}_3 \longrightarrow \ldots$$

Puisque le nombre de différents radicaux libres susceptibles de se former dans le système est, dans la règle, faible, il apparaît à un certain stade un radical libre qui prenait part à l'une des étapes précédentes, par exemple:

$$\dot{R}_1 \longrightarrow \dot{R}_2 \longrightarrow \dot{R}_3 \longrightarrow \dot{R}_2 \longrightarrow \ldots$$

A partir de cette étape une alternance régulière de plusieurs réactions successives commencera dans le système:

$$\dot{R}_2 \longrightarrow \dot{R}_3 \longrightarrow \dot{R}_2 \longrightarrow \dot{R}_3 \longrightarrow \ldots$$

A titre d'exemple, on peut considérer une décomposition thermique (cracking) de l'éthane. En se décomposant sur la liaison C—C, la molécule d'éthane donne naissance à deux radicaux libres $\dot{C}H_3$:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3 \qquad \text{(VII.1)}$$

Chacun de ces radicaux libres est susceptible d'arracher de la molécule C_2H_6 un atome H en formant le méthane et le radical libre $\dot{C}_2H_5$:

$$C_2H_6 + \dot{C}H_3 \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + CH_4$$

Ce dernier est décomposé en molécule d'éthylène et en atome $\dot{H}$:

$$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{H} \qquad \text{(VII.2)}$$

L'atome $\dot{H}$ entre en interaction avec une nouvelle molécule d'éthane d'après la formule

$$\dot{H} + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + \dot{C}_2H_6 \qquad \text{(VII.3)}$$

A ce stade il se produit la formation de la molécule H_2 et la régénération du radical libre $\dot{C}_2H_5$. Ainsi, à partir du stade de régénération du radical libre $\dot{C}_2H_5$, dans le système se déclenche un processus, constitué de deux stades alternatifs (VII.2) et (VII.3), au cours duquel les molécules C_2H_6 se transforment en molécules C_2H_4 et H_2. De telles réactions s'appellent *réactions en chaîne* ou *processus en chaîne*.

Les processus dans lesquels la transformation des réactifs en produits de la réaction se fait par voie d'alternance régulière de quelques réactions où interviennent les radicaux libres et qui se déroulent de façon à conserver la valence libre, sont appelés réactions en chaîne.

Les radicaux libres qui interviennent dans la réaction en chaîne sont appelés *centres actifs* de la réaction en chaîne.

Une série de réactions importantes, telles qu'oxydation à l'oxygène moléculaire, chloruration et bromuration de plusieurs composés, certaines réactions de décomposition thermique, se déroulent par le mécanisme en chaîne. Beaucoup de réactions de polymérisation sont

aussi des processus en chaîne. Du fait de certaines particularités spécifiques de ces dernières, leurs lois cinétiques feront l'objet du chapitre VIII.

Toute réaction en chaîne implique trois stades principaux: *initiation* (naissance), *propagation* (croissance) et *rupture de la chaîne.*

On appelle naissance ou initiation le stade de la réaction en chaîne dans lequel les radicaux libres se forment à partir des molécules à valence saturée de corps initiaux.

Le stade de la réaction en chaîne se déroulant avec conservation de la valence libre et aboutissant à la disparition des corps de départ et à la formation des produits de la réaction est appelé propagation ou croissance de la chaîne.

On appelle rupture de la chaîne le stade du processus en chaîne qui conduit à la disparition de la valence libre.

Dans certaines réactions en chaîne, à côté des stades élémentaires d'initiation, de propagation et de rupture des chaînes, interviennent les phénomènes avec participation des centres actifs ou des produits de la réaction stables, ces phénomènes s'accompagnant d'une augmentation du nombre de centres actifs — atomes et radicaux libres.

Un stade élémentaire de la réaction en chaîne dans laquelle la transformation des particules intermédiaires actives ou des produits aptes à réagir fait augmenter le nombre de radicaux libres et atomes est appelé *ramification de la chaîne.*

Les réactions dans lesquelles la ramification des chaînes manque sont appelées *réactions en chaîne non ramifiées.*

Naissance (initiation) des chaînes

La naissance (initiation) des chaînes peut se produire par voies différentes. Les radicaux libres peuvent se former à partir des molécules de corps de départ par décomposition monomoléculaire ou par interaction bimoléculaire des particules.

Ainsi, la réaction en chaîne de cracking de l'éthane se déclenche par décomposition monomoléculaire de l'éthane sur la liaison C—C. La réaction en chaîne d'oxydation de l'aldéhyde éthylique se déclenche par formation des radicaux libres lors de l'interaction bimoléculaire de l'aldéhyde éthylique avec l'oxygène:

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow \dot{C}H_3CO + H\dot{O}_2$$

Dans certains cas la naissance des chaînes présente un caractère hétérogène et se déroule sur les parois du vase réactionnel. Ainsi, dans les réactions en chaîne de chloruration en phase gazeuse telles que

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

la naissance des chaînes est due à la réaction hétérogène:

$$Cl_2 + \text{paroi} \longrightarrow \dot{C}l + Cl_{ads}$$

La formation des radicaux libres peut intervenir également sous l'effet des forces extérieures sollicitant le système. La naissance des chaînes est alors appelée *initiation*.

L'initiation peut avoir lieu sous l'action de la lumière, ce phénomène porte le nom d'*initiation photochimique*. Ainsi, par éclairage du mélange $H_2 + Cl_2$ on obtient les atomes $\dot{Cl}$:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

qui interviennent ensuite dans la réaction en chaîne de formation du chlorure d'hydrogène.

Si les produits initiaux n'absorbent pas de lumière, l'initiation peut être réalisée par l'emploi d'un photosensibilisateur. Ainsi, l'adjonction de la vapeur de mercure au mélange propane + oxygène conduit à l'oxydation en chaîne photosensibilisée du propane, dans laquelle la naissance des chaînes est due aux réactions telles que

$$Hg + h\nu \rightleftarrows Hg^*$$

$$Hg^* + C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_7 + H + Hg$$

L'initiation peut également se produire sous l'action du rayonnement ionisant.

On peut obtenir aisément les radicaux libres en introduisant dans le système des substances spéciales, les *initiateurs*. On utilise ordinairement comme initiateurs les peroxydes et les composés azoïques qui se décomposent facilement en radicaux libres à des températures relativement basses, par exemple:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow 2\ C_6H_5-C\overset{\nearrow O}{\searrow O\cdot}$$

peroxyde de benzoyle

$$N\equiv C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-N=N-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv N \longrightarrow 2N\equiv C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\cdot + N_2$$

azoïsobutyronitrile

ainsi que certains gaz chimiquement actifs qui possèdent un électron célibataire (NO, NO_2) ou se décomposent aisément en atomes et radicaux libres (par exemple, $NOCl \rightarrow NO + \dot{Cl}$).

Dans certains cas on utilise comme initiateurs les substances inaptes à se décomposer en radicaux libres, mais susceptibles de réagir avec les constituants d'un système en fournissant des radicaux libres. Par exemple, dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures (RH) on peut utiliser comme initiateurs les composés de métaux à valence variable, les ions Co^{3+} par exemple. De plus, les radicaux

libres apparaissent à la suite de l'interaction d'un ion métallique avec l'hydrocarbure

$$RH + Co^{3+} \longrightarrow \dot{R} + Co^{2+} + H^{+}$$

L'utilisation des initiateurs est particulièrement commode dans les cas où la connaissance précise de la vitesse d'initiation v_i dans le système est indispensable. Sous la vitesse d'initiation on comprend alors le nombre de centres actifs apparus par unité de volume et unité de temps. Sous telle condition, si deux centres actifs se forment dans chaque acte d'initiation, comme dans les exemples de décomposition du peroxyde de benzoyle et d'azoïsobutyronitrile cités ci-avant, la vitesse d'initiation des chaînes est égale à

$$v_i = -2\frac{d[I]}{dt} = 2k_0[I]$$

où I est l'initiateur; k_0, la constante de vitesse de décomposition de l'initiateur en radicaux libres.

La réaction de naissance des chaînes n'aboutit pas toujours à la formation immédiate des radicaux libres intervenant dans la propagation de la chaîne. Par exemple, lors du cracking de l'éthane il se forme dans la réaction de naissance (VII.1) des radicaux libres $\dot{C}H_3$. En même temps dans la réaction de propagation de la chaîne interviennent le radical libre $\dot{C}_2H_5$ et l'atome $\dot{H}$ qui apparaissent dans le système lors des transformations subséquentes de $\dot{C}H_3$ (voir p. 325).

Propagation des chaînes

Dans les réactions de propagation de la chaîne les réactifs se transforment en produits de la réaction. Les réactions en chaîne impliquent habituellement deux ou un nombre beaucoup plus grand de stades élémentaires de propagation de la chaîne.

On donne ci-après les exemples de la propagation de la chaîne pour les processus chimiques les plus importants, se déroulant par le mécanisme en chaîne:

1) oxydation à basse température des hydrocarbures et des aldéhydes:

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2$$
$$R\dot{O}_2 + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R} \qquad (VII.4)$$

(R est le radical hydrocarbure ou aldéhyde);

2) oxydation du méthane comme exemple de l'oxydation à haute température des hydrocarbures:

$$\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3O\dot{O}$$
$$CH_3O\dot{O} \longrightarrow \dot{C}H_2OOH$$
$$\dot{C}H_2OOH \longrightarrow CH_2O + \dot{O}H \qquad (VII.5)$$
$$\dot{O}H + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H_2O$$

3) halogénation en chaîne des hydrocarbures (et de l'hydrogène)

$$RH+\dot{X} \longrightarrow HX+\dot{R} \qquad \text{(VII.6)}$$

$$\dot{R}+X_2 \longrightarrow RX+\dot{X}$$

(R est le radical hydrocarbure ou l'atome H; $\dot{X}$, l'atome d'halogène);

4) addition de Cl_2 sur l'éthylène comme exemple de l'addition des halogènes sur les oléfines:

$$\dot{C}l+C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_2H_4Cl \qquad \text{(VII.7)}$$

$$\dot{C}_2H_4Cl+Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2+\dot{C}l$$

5) décomposition de CH_3CHO comme exemple de la décomposition thermique des composés carbonyles:

$$\dot{C}H_3+CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CH_3\dot{C}O \qquad \text{(VII.8)}$$

$$CH_3\dot{C}O \longrightarrow \dot{C}H_3+CO$$

6) décomposition de C_2H_6 comme exemple de la décomposition thermique des hydrocarbures:

$$\dot{H}+C_2H_6 \longrightarrow \dot{C}_2H_5+H_2$$

$$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4+\dot{H} \qquad \text{(VII.9)}$$

On peut voir, d'après les exemples cités ci-avant, que quatre types de réactions de propagation de la chaîne sont possibles.

1. Réaction du radical libre ou de l'atome avec la molécule de l'un des réactifs, conduisant à la formation d'un nouveau radical libre. Telles sont la réaction se déroulant lors de l'oxydation des hydrocarbures

$$\dot{R}+O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2$$

et la réaction de l'atome de chlore avec la molécule d'éthylène

$$C_2H_4+\dot{C}l \longrightarrow \dot{C}_2H_4Cl$$

2. Réaction du radical libre ou de l'atome avec la molécule de l'un des corps initiaux, conduisant à la formation simultanée d'une molécule de produit final et d'un nouvel atome ou radical libre. Telles sont la réaction

$$CH_4+\dot{O}H \longrightarrow \dot{C}H_3+H_2O$$

se déroulant lors de l'oxydation à haute température du méthane et les réactions

$$RH+\dot{C}l \longrightarrow HCl+\dot{R}$$

$$\dot{R}+Cl_2 \longrightarrow RCl+\dot{C}l$$

s'effectuant au cours de l'halogénation des hydrocarbures.

3. Transformation monomoléculaire d'un radical libre en un autre (isomérisation):

$$C H_3 O \dot{O} \longrightarrow \dot{C} H_2 O O H$$

4. Décomposition monomoléculaire d'un radical libre, suivie de formation simultanée d'une molécule de produit final et d'un nouveau radical libre ou atome:

$$C H_3 \dot{C} O \longrightarrow \dot{C} H_3 + C O$$

$$\dot{C}_2 H_5 \longrightarrow C_2 H_4 + \dot{H}$$

La disparition de molécules de corps initiaux n'a lieu que dans les réactions du premier et du second type, tandis que la formation des produits de la réaction se fait dans celles du second et du quatrième type. Tout processus en chaîne doit contenir au moins un stade dans lequel il disparaît le corps de départ et un stade dans lequel il apparaît des produits de la réaction.

Ainsi, dans le cas de l'oxydation à basse température des hydrocarbures et de l'addition de Cl_2 sur C_2H_4 les corps initiaux disparaissent dans les deux stades de propagation de la chaîne, tandis que les produits de la réaction ne se forment que dans la seconde réaction.

Quant à la décomposition de CH_3CHO et de C_2H_6, les produits de la réaction se forment lors des deux stades, tandis que la disparition du corps de départ n'a lieu que dans le premier.

Enfin, au cours de l'halogénation la disparition des réactifs et la formation des produits de la réaction se produisent au cours des deux stades.

Rupture des chaînes

La rupture des chaînes peut se produire par capture d'un radical libre par la paroi du vase réactionnel. La rupture des chaînes représente alors la réaction du premier ordre suivant la concentration des radicaux libres.

Les réactions de rupture des chaînes dont la vitesse est proportionnelle à la concentration des radicaux libres sont appelées *réactions de rupture linéaire des chaînes.*

La rupture des chaînes due à la capture des radicaux libres par les parois du vase réactionnel, ou, comme on l'appelle tout court, la rupture des chaînes sur les parois, joue le rôle important dans les réactions en chaîne en phase gazeuse, surtout réalisées sous basses pressions. Dans le cas de la rupture des chaînes sur les parois, qui représente un processus hétérogène, la réaction en chaîne globale est une réaction homogène-hétérogène. La théorie de la rupture des chaînes sur les parois du vase réactionnel a été développée par Séménov.

La rupture des chaînes sur les parois est due a deux processus qui se déroulent successivement: la diffusion des radicaux libres vers la surface du vase réactionnel et la capture d'un radical libre par cette surface. On distingue la *zone diffuse* et *cinétique* de déroulement de la réaction de rupture et de la réaction en chaîne globale suivant qu'on note l'un ou l'autre stade limiteur. Dans la zone diffuse la diffusion des radicaux libres vers la paroi du vase est le stade limiteur. Quant à la zone cinétique, le stade limiteur est l'interaction des radicaux libres avec la paroi.

La vitesse de rupture des chaînes sur la paroi, de même que celle de toute réaction hétérogène, toutes les autres conditions étant égales d'ailleurs, s'accélère avec l'augmentation du rapport de la surface S du vase réactionnel à son volume V. Dans la zone cinétique la vitesse de rupture des chaînes est proportionnelle au rapport S/V.

En outre, la vitesse de rupture des chaînes est fonction de la grandeur ε, probabilité de capture des radicaux libres par la paroi. La valeur de ε dépend du matériau dont est fait le vase réactionnel et varie lorsqu'on opère avec des vases en matériaux différents ou qu'on soumet les vases aux traitements divers (par exemple, lavage du vase réactionnel avec des solutions salines). Si on soumet la paroi à l'action des produits intermédiaires et finals de la réaction, son état et, par conséquent, la valeur de ε modifieront également. C'est pourquoi la vitesse de rupture des chaînes dans la zone cinétique peut varier de l'expérience à l'expérience dans le même vase réactionnel.

L'équation fondamentale pour calculer la concentration des radicaux libres en tenant compte de la diffusion est de la forme:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + v_f - v_d \tag{VII.10}$$

où v_f est la vitesse de formation des radicaux libres; v_d, la vitesse de disparition des radicaux libres dans le volume; $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, l'opérateur laplacien; $D\Delta n$, la variation de concentration en radicaux libres à un point donné du volume, due à la diffusion:

$$D\Delta n = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)$$

On peut obtenir cette équation de la façon suivante. Selon l'équation fondamentale de diffusion, le nombre de particules passant par unité de temps et unité d'aire d'une surface perpendiculaire à une certaine direction s (flux de particules dans la direction s) est proportionnel au gradient de concentration $\partial n/\partial s$ des particules dans cette direction. On peut écrire cette relation sous forme vectorielle:

$$\vec{n} = -D \operatorname{grad} n$$

où $\vec{n}$ est le vecteur flux de particules; grad n, le vecteur gradient de concentration en particules. Les grandeurs $\vec{n}_s$ et dn/ds sont des projec-

tions des vecteurs $\vec{n}$ et grad n sur la direction s. Le coefficient D est appelé *coefficient de diffusion*. Si $\bar{n}$ est exprimé en molécules $cm^2 \cdot s$ et grad n en molécules/$cm^3 \cdot cm$ = molécules/cm^4, D sera exprimé en cm^2/s. Le signe moins montre que la direction du flux est opposée à celle du vecteur gradient (le flux est orienté dans le sens de diminution de la concentration).

Considérons un nombre de radicaux libres qui entrent et sortent par unité de temps à partir d'un parallélépipède infinitésimal limité par des plans x, $x + dx$; y, $y + dy$; z, $z + dz$.

A travers la surface x dont l'aire est $dy\,dz$ entrent

$$n_x\,dy\,dz = -D\frac{\partial n}{\partial x}\,dy\,dz$$

radicaux libres et à travers la surface $x + dx$ sortent

$$(n_x + dn_x)\,dy\,dz = -D\left[\frac{\partial n}{\partial x} + d\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)\right]dy\,dz = -D\left[\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}dx\right]dy\,dz$$

radicaux libres.

Par analogie avec ce qui précède, à travers la surface y entrent $-D\,(\partial n/\partial y)\,dx\,dz$ et à travers la surface $y + dy$ sortent $-D\,[\partial n/\partial y + (\partial^2 n/\partial y^2)\,dy]\,dx\,dz$ radicaux libres. A travers la surface z entrent $-D\,(dn/dz)\,dx\,dy$ et à travers la surface $z + dz$ sortent $-D\,[\partial n/\partial z + (\partial^2 n/\partial z^2)\,dz]\,dx\,dy$ radicaux libres.

La variation du nombre de radicaux libres en volume $dx\,dy\,dz$ due à ce processus est :

$$dn = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)dx\,dy\,dz$$

et la variation de concentration est égale à

$$D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) = D\Delta n$$

Compte tenu de la vitesse de formation (v_f) et de disparition (v_d) des radicaux libres dans le volume pour la variation totale de la concentration en radicaux libres $\partial n/\partial t$, on obtient l'équation (VII.10).

La résolution générale de l'équation (VII.10) est très compliquée. On supposera dans la suite que la concentration en radicaux libres dans n'importe quel élément de volume peut être considérée quasi stationnaire, c.-à-d. qu'on peut négliger la valeur $\partial n/\partial t$ comparativement à v_f. L'équation (VII.10) prend alors la forme :

$$D\Delta n + v_f - v_d = 0 \qquad \text{(VII.11)}$$

Le cas où la formation des radicaux libres se fait dans tout le volume et la disparition n'a lieu que sur les parois est le plus impor-

tant pour la cinétique des réactions en chaîne en phase gazeuse. L'équation (VII.11) sera alors écrite comme suit :

$$D\Delta n + v_f = 0 \qquad \text{(VII.12)}$$

En pratique on a souvent affaire aux récipients de forme cylindrique ou sphérique. Dans le cas du récipient cylindrique on suppose que celui-ci soit suffisamment long, donc on peut négliger la diffusion vers le fond du cylindre et ne considérer que la diffusion vers sa surface latérale.

Dans le cas du récipient cylindrique suffisamment long on peut admettre que la répartition des radicaux libres dans le récipient possède une symétrie axiale et ne dépend pas de la distance z jusqu'au fond du cylindre, c.-à-d. que n à un point donné n'est fonction que de la distance r de l'axe du récipient.

Afin d'étudier ce cas, il est commode d'utiliser les coordonnées cylindriques dans lesquelles l'équation (VII.12) est de la forme :

$$D\frac{d^2n}{dr^2} + \frac{D}{r}\cdot\frac{dn}{dr} + v_f = 0$$

D'où

$$\frac{dn}{dr} = -\frac{v_f}{2D}r + \frac{C_1}{r}$$

$$n = -\frac{v_f}{4D}r^2 + C_1 \ln r + C_2$$

où C_1 et C_2 sont les constantes d'intégration.

Puisque sur l'axe de cylindre, c.-à-d. pour $r = 0$, la concentration en radicaux libres doit être finale, $C_1 = 0$.

Pour trouver C_2, il y a lieu de considérer la valeur du flux de radicaux libres au voisinage de la paroi du vase réactionnel, c.-à-d. pour $r = \rho$ (ρ étant le rayon du vase). Le flux est alors égal à la différence entre le flux de radicaux libres se mouvant vers la paroi du vase réactionnel et le flux contraire de radicaux libres réfléchis de la paroi. Cette différence est égale à un nombre de radicaux libres captés par la paroi, c.-à-d. à $n\bar{u}\varepsilon/4$ (voir chapitre III, § 6), où $\bar{u}$ est la vitesse moyenne de mouvement des radicaux libres ; n, la concentration des radicaux libres au voisinage de la paroi, c.-à-d. pour $r = \rho$; ε, la probabilité d'interaction du radical libre avec la paroi lors de la collision.

Donc,

$$-D\left(\frac{dn}{dr}\right)_{r=\rho} = \frac{v_f\rho}{2} = \frac{\varepsilon\bar{u}}{4}\left(-\frac{v_f}{4D}\rho^2 + C_2\right)$$

On obtient C_2 à partir de cette relation, l'expression pour n est alors réduite à

$$n = -\frac{v_f}{4D}r^2 + \frac{v_f}{4D}\rho^2 + \frac{2v_f\rho}{\varepsilon\bar{u}}$$

Pour trouver la concentration moyenne en radicaux libres $\bar{n}$, on met en moyenne la fonction $n(r)$ suivant r. A cet effet, il faut calculer le nombre total de radicaux libres dans la couche cylindrique de l cm de hauteur et le diviser par volume de cette couche :

$$\bar{n} = \frac{\int_0^\rho 2\pi r n(r)\, dr l}{\pi \rho^2 l} = \frac{v_f}{8D}\rho^2 + \frac{2v_f\rho}{\varepsilon \bar{u}}$$

En même temps, dans le cas du régime quasi stationnaire les vitesses de naissance et de rupture de la chaîne sont égales, autrement dit

$$v_n = k_r \bar{n}$$

où k_r est la constante effective de vitesse de rupture des chaînes. C'est pourquoi pour le récipient cylindrique la constante de vitesse de rupture des chaînes est égale dans le cas général à

$$k_r = \frac{v_n}{\bar{n}} = \frac{1}{\frac{\rho^2}{8D} + \frac{2\rho}{\varepsilon \bar{u}}} \qquad \text{(VII.13)}$$

Pour la valeur de D suffisamment faible (c.-à-d. dans la zone diffuse) pour $\rho^2/8D \gg 2\rho/\varepsilon u$

$$k_r = \frac{8D}{\rho^2}$$

c.-à-d. qu'il ne dépend pas de l'efficacité de capture des radicaux par la paroi du vase réactionnel.

Dans la zone cinétique ($\rho^2/8D \ll 2\rho/\varepsilon \bar{u}$)

$$k_r = \frac{\varepsilon \bar{u}}{2\rho}$$

L'expression analogue peut être déduite pour la concentration moyenne en radicaux libres $\bar{n}$ dans le récipient sphérique. On peut alors admettre que la distribution des radicaux libres possède une symétrie sphérique, c.-à-d. que la concentration en radicaux libres n'est fonction que de la distance r du centre du récipient. Pour calculer la distribution des radicaux libres, il est commode d'utiliser les coordonnées sphériques dans lesquelles l'équation (VII.12) est de la forme :

$$D\frac{d^2n}{dr^2} + \frac{2D}{r}\cdot\frac{dn}{dr} + v_f = 0$$

D'où

$$\frac{dn}{dr} = -\frac{v_f}{3D}r + \frac{C_1}{r^2}$$

$$n = -\frac{v_f}{6D}r^2 + \frac{C_1}{r} + C_2$$

où C_2 et C_1 sont les constantes d'intégration.

Puisque la concentration des radicaux libres dans le centre du vase réactionnel, c.-à-d. pour $r = 0$, doit être finale, $C_1 = 0$. On obtient la constante C_2 à partir de la condition que pour $r = \rho$, c.-à-d. au voisinage de la paroi, le flux de radicaux libres est égal à $n\bar{u}\varepsilon/4$:

$$-D\left(\frac{dn_i}{\partial r_i}\right)_{r=\rho}=\frac{v_f\rho}{3}=\frac{\varepsilon u}{4}\left(-\frac{v_f}{6D}\rho^2+C_2\right)$$

Donc,

$$n=-\frac{v_f}{6D}r^2+\frac{4}{3}\cdot\frac{v_f\rho}{\varepsilon\bar{u}}+\frac{v_f}{6D}\rho^2$$

La concentration moyenne en radicaux libres dans le récipient sphérique est égale à

$$\bar{n}=\frac{\int_0^\rho 4\pi r^2 n(r)\,dr}{\frac{4}{3}\pi\rho^3}=\frac{v_f\rho^2}{15D}+\frac{4}{3}\cdot\frac{v_f\rho}{\varepsilon\bar{u}}$$

D'où on déduit la constante effective de vitesse de rupture des chaînes dans le récipient sphérique:

$$k_r=\frac{v_f}{\bar{n}}=\frac{1}{\frac{\rho^2}{15D}+\frac{4}{3}\cdot\frac{\rho}{\varepsilon\bar{u}}} \qquad \text{(VII.14)}$$

La rupture linéaire des chaînes se produit non seulement par disparition des radicaux libres sur les parois du vase réactionnel, mais aussi par interaction des radicaux libres avec des composés de métaux à valence variable. Par exemple, les radicaux libres peroxydés $\dot{R}O_2$, qui sont des particules intermédiaires dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures, peuvent réagir avec des composés de métaux à valence variable suivant le schéma:

$$\dot{R}O_2+Me^{n+}\longrightarrow RO_2^-+Me^{(n+1)+}$$

en formant un anion hydroperoxyde à valence saturée.

Dans certains cas l'interaction des radicaux libres ou atomes avec des molécules à valence saturée peut aboutir à la rupture de la chaîne. Par exemple, lors de l'oxydation des hydrocarbures en présence de diphénylamine, le radical libre peroxydé $\dot{R}O_2$ est susceptible d'arracher un atome H de la molécule de diphénylamine:

$$\dot{R}O_2+NH(C_6H_5)_2\longrightarrow ROOH+\dot{N}(C_6H_5)_2 \qquad \text{(VII.15)}$$

Dans ce cas la valence libre du radical libre $\dot{N}(C_6H_5)_2$ formé est conservée. Mais elle est délocalisée du fait de la conjugaison d'un électron célibataire avec deux noyaux aromatiques. C'est pourquoi $\dot{N}(C_6H_5)_2$ est peu actif, il n'est pas susceptible d'arracher un atome H

de la molécule d'hydrocarbure RH, c.-à-d. qu'il est inapte à développer la chaîne et disparaît par recombinaison avec un autre radical libre. par exemple avec un radical libre $\dot{R}$:

$$\dot{N}(C_6H_5)_2 + \dot{R} \longrightarrow RN(C_6H_5)_2 \qquad \text{(VII.16)}$$

Quant à la succession des réactions (VII.15) et (VII.16), le premier stade est limiteur, la vitesse de rupture est donc proportionnelle au premier degré de concentration du radical libre, autrement dit la rupture est linéaire.

Les substances dont l'intervention dans la chaîne propagée aboutit au remplacement des radicaux libres actifs formant la chaîne par des radicaux peu actifs qui sont inaptes à développer les chaînes sont appelées *inhibiteurs des réactions en chaîne.*

Une telle voie de rupture des chaînes est appelée *rupture des chaînes sur les molécules d'inhibiteur.*

La rupture des chaînes peut également se produire par saturation mutuelle des valences libres lors de l'interaction de deux radicaux libres. La rupture des chaînes est alors une réaction du deuxième ordre suivant la concentration des radicaux libres.

Les réactions de rupture des chaînes dont la vitesse est proportionnelle au produit des concentrations de deux radicaux libres ou au carré de la concentration d'un radical libre quelconque sont appelées *réactions de rupture quadratique des chaînes.*

Etant donné qu'au cours de chaque acte élémentaire de ce genre deux radicaux libres disparaissent, l'expression pour la vitesse de rupture quadratique des chaînes (disparition des centres actifs) v_r s'écrira comme suit :

$$v_r = 2k_r n^2$$

où n est la concentration de centres actifs ; k_r, la constante de vitesse de rupture quadratique des chaînes.

La rupture quadratique de la chaîne peut aboutir à la formation d'une particule. Ainsi,

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Un tel type de rupture quadratique des chaînes est appelé *recombinaison quadratique.*

Dans certains cas la rupture des chaînes fait apparaître deux particules. Ainsi, l'interaction de deux éthyles peut fournir une molécule d'éthane et une molécule d'éthylène :

$$\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$$

La rupture quadratique des chaînes fournissant deux particules est appelée *réaction de disproportionation.*

La rupture quadratique des chaînes est la voie principale de la disparition des radicaux libres dans les réactions en chaîne qui se

déroulent en phase liquide ou en phase gazeuse sous des pressions élevées, lorsque la diffusion des radicaux libres vers la paroi et, par conséquent, la rupture des chaînes sur la paroi sont extrêmement difficiles.

Ramification des chaînes

Dans certains processus en chaîne peuvent avoir lieu les stades se déroulant avec l'augmentation du nombre de centres actifs, et dans lesquels interviennent des centres actifs ou des intermédiaires stables (ramification des chaînes).

Par exemple, l'un des stades élémentaires d'oxydation de l'hydrogène est la réaction

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow H\dot{O} + \ddot{O} \qquad (VII.17)$$

Il résulte de cette réaction qu'au lieu d'une valence libre, il apparaît dans l'atome $\dot{H}$ trois valences libres : une sur l'hydroxyle $\dot{O}H$ et deux sur l'atome d'oxygène $\dot{O}$. La réaction subséquente de l'atome d'oxygène avec la molécule $\dot{H}_2$ conduit à l'apparition de deux particules monovalentes :

$$\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$$

Ainsi, l'apparition de deux valences libres dans la réaction (VII.17) fait naître deux nouveaux centres actifs, c.-à-d. deux chaînes nouvelles. Une chaîne se présente comme ramifiée en trois, d'où provient le terme de ramification.

La ramification des chaînes peut se produire lors de la réaction entre l'atome ou radical libre et la molécule saturée avec formation d'un autre atome ou radical libre et d'un biradical.

La réaction (VII.17) de l'atome $\dot{H}$ avec la molécule O_2 peut servir d'exemple d'un tel mécanisme de ramification de la chaîne.

Si l'un des stades de propagation de la chaîne est fortement exothermique, la ramification de la chaîne sera possible du fait de la décomposition d'une molécule excitée de produit de la réaction en deux radicaux libres ou en molécule et biradical. Ainsi, dans la réaction du fluor avec l'iodure de méthyle, se déroulant par le mécanisme :

$$\dot{F} + CH_3I \rightarrow HF + \dot{C}H_2I$$

$$\dot{C}H_2I + F_2 \rightarrow CH_2IF^* + \dot{F}$$

l'énergie de 77 kcal/mole est dégagée au cours du deuxième stade, cette énergie étant pratiquement concentrée sur CH_2IF. Puisque l'énergie de rupture de liaison C—I dans CH_2IF est de l'ordre de

55 kcal/mole, la molécule excitée CH_2IF^* qui se forme est décomposée en atome et en radical libre $\dot{C}H_2F$:

$$CH_2IF^* \longrightarrow \dot{C}H_2F + \dot{I}$$

D'une manière analogue, la molécule excitée $CHFCl_2$, née dans la réaction en chaîne entre le chlorure de méthylène et le fluor, au cours des stades de propagation de la chaîne:

$$CH_2Cl_2 + \dot{F} \longrightarrow \dot{C}HCl_2 + HF$$

$$\dot{C}HCl_2 + F_2 \longrightarrow CHFCl_2^* + \dot{F} + 78 \text{ kcal/mole}$$

se décompose aisément en molécule HF et biradical dichlorocarbène:

$$CHFCl_2^* \longrightarrow HF + \ddot{C}Cl_2$$

Si la molécule excitée apparue dans le stade fortement exothermique de propagation de la chaîne ne peut se décomposer en fournissant des atomes ou radicaux libres, la ramification pourra néanmoins se produire dans le cas du transfert d'énergie d'excitation sur une autre molécule. Par exemple, l'énergie d'excitation de la molécule HF formée lors de l'interaction de H_2 avec F_2 suivant la réaction de propagation de la chaîne:

$$\dot{H} + F_2 \longrightarrow HF + \dot{F} + 98 \text{ kcal/mole}$$

peut être transférée soit sur la molécule F_2 qui se décompose alors en deux atomes $\dot{F}$:

$$HF^* + F_2 \longrightarrow HF + \dot{F} + \dot{F}$$

soit sur la molécule H_2 qui passe subséquemment en état excité et donne aisément deux atomes libres par interaction avec F_2:

$$HF^* + H_2 \longrightarrow HF + H_2^*$$

$$H_2^* + F_2 \longrightarrow \dot{H} + HF + \dot{F}$$

Dans toutes les réactions de ramification de la chaîne étudiées ci-avant interviennent les particules intermédiaires actives—radicaux libres, atomes, molécules excitées, c.-à-d. les particules qui ne peuvent être isolées individuellement.

Les réactions en chaîne dans lesquelles la ramification des chaînes se fait avec participation des centres actifs sont appelées *réactions ramifiées en chaîne.*

Les transformations des produits stables de la réaction en chaîne pourront également conduire à la naissance de nouvelles chaînes, si ces produits sont susceptibles de former des radicaux libres plus aisément que ne le font les réactifs primaires. Par exemple, les hydro-

peroxydes obtenus dans l'oxydation des hydrocarbures se décomposent assez facilement sur la liaison O—O:

$$ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$$

ce qui conduit à la naissance supplémentaire des chaînes.

La formation des radicaux libres (initiation des chaînes) due aux transformations des produits stables de la réaction en chaîne est appelée *ramification dégénérée des chaînes.*

Les réactions correspondantes sont habituellement dénommées réactions de ramification dégénérée des chaînes ou réactions en chaîne ramifiées dégénérées.

La distinction essentielle entre les réactions ramifiées et les réactions ramifiées dégénérées consiste en ce que dans le premier cas la naissance de nouvelles chaînes (ramification) a lieu en cours de développement de la chaîne elle-même, tandis que dans le deuxième cas les nouvelles chaînes apparaissent en un laps de temps sensiblement plus long que le temps d'existence de la chaîne.

Si la ramification des chaînes (normale ou dégénérée) se fait avec participation des molécules à valence saturée, la quantité de valences libres ne variera qu'en nombre pair, pratiquement en 2. Si une molécule ayant des électrons célibataires prend part à la ramification, on ne voit apparaître qu'une seule nouvelle valence libre. Par exemple, les hydroperoxydes formés lors de l'oxydation des hydrocarbures en présence des composés de métaux de transition peuvent entrer en réaction du type

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow R\dot{O} + OH^- + Fe^{3+}$$

Dans cette réaction de ramification dégénérée des chaînes il ne se forme qu'une seule nouvelle valence libre.

Vitesse de la réaction en chaîne non ramifiée

Toutes les réactions en chaîne sont à plusieurs itinéraires. Du fait que les radicaux libres possèdent une aptitude réactionnelle haute et sont des particules intermédiaires actives dans les réactions en chaîne, on considère ces dernières en approximation quasi stationnaire et on introduit pour ces réactions une notion de vitesse suivant les itinéraires.

En tant que l'un des itinéraires dans le cas de la réaction en chaîne non ramifiée, on peut toujours choisir un ensemble des stades de propagation de la chaîne. En effet, la somme d'équations stœchiométriques de ces stades ne doit pas inclure des radicaux libres, car, par définition, tout radical libre qui se forme dans l'un des stades de propagation disparaît dans un autre.

Les ensembles de stades dont chacun inclut une réaction de naissance de la chaîne et aboutit à l'un des produits indépendants de rupture de la chaîne peuvent être pris en tant qu'autres itinéraires.

Ainsi, dans la décomposition thermique de l'éthane on a choisi en tant que premier itinéraire celui incluant deux stades de propagation de la chaîne:

$$\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{H}$$

$$\dot{H} + C_2H_6 \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2$$

ayant une équation résultante

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

et deux itinéraires: l'un, conduisant à la formation du butane par recombinaison de deux éthyles:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + CH_4 \text{ (deux fois)}$$

$$2\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$$

ayant une équation résultante

$$3C_2H_6 \longrightarrow 2CH_4 + C_4H_{10}$$

l'autre, aboutissant à l'obtention d'une molécule d'éthylène par disproportionation de deux éthyles:

$$C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5 \text{ (deux fois)}$$

$$2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$$

ayant une équation résultante

$$2C_2H_6 \longrightarrow 2CH_4 + C_2H_4$$

Seul l'itinéraire comportant des stades de propagation de la chaîne est une réaction en chaîne proprement dite (*itinéraire en chaîne*). La vitesse suivant cet itinéraire peut être considérée comme *vitesse de la réaction en chaîne*.

Les itinéraires incluant des stades de naissance et de rupture des chaînes ne sont pas en chaîne mais représentent une succession simple des réactions radicalaires (*itinéraires radicalaires*). La situation ne varie pas même dans le cas où ces itinéraires comportent certains des stades de propagation de la chaîne. Par exemple, dans la chloruration de l'éthylène les réactions de propagation de la chaîne sont:

$$\dot{C}l + C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_2H_4Cl$$

$$\dot{C}_2H_4Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + \dot{C}l$$

L'itinéraire conduisant à la formation du produit de recombinaison de deux radicaux libres $\dot{C}_2H_4Cl$ (dichlorobutane) renferme les stades suivants:

$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{C}l_2$$

$$\dot{C}l + C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_2H_4Cl \text{ (deux fois)}$$

$$2C_2H_4\dot{C}l \longrightarrow C_4H_8Cl_2$$

c.-à-d. comprend le premier stade de propagation de la chaîne.

Si les itinéraires radicalaires sont choisis de telle manière qu'ils incluent un stade de naissance de la chaîne avec un nombre stœchiométrique 1, la vitesse de naissance des chaînes est égale à la somme des vitesses suivant les itinéraires radicalaires multipliée par le nombre de radicaux libres qui se forment lors de la naissance de la chaîne.

Il en résulte que la vitesse de la réaction en chaîne pourra être définie expérimentalement comme vitesse de la réaction suivant l'un des constituants stables de la réaction, si ce constituant n'intervient dans aucun des itinéraires radicalaires. Ainsi, dans le cas de la décomposition thermique de l'éthane la vitesse de la réaction en chaîne coïncide avec celle de la formation de H_2 mais ne coïncide ni avec la vitesse de formation de l'éthylène, car celui-ci est obtenu suivant l'un des itinéraires radicalaires, ni avec celle de disparition de l'éthane, du fait que ce dernier disparaît dans les deux itinéraires radicalaires. Dans la chloruration de l'éthylène dont les équations résultantes des itinéraires sont telles que

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \quad \text{(itinéraire en chaîne)}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \\ 2C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_4H_8Cl_2 \end{array}\right\} \text{(itinéraires radicalaires)}$$

Strictement parlant, aucune des vitesses en fonction des constituants ne peut être utilisée pour déterminer la vitesse de la réaction en chaîne, puisque tous les trois constituants prennent part aux itinéraires radicalaires.

Pour définir la vitesse de la réaction en chaîne, il faut obtenir les données indépendantes sur la vitesse de naissance de la chaîne en recourant à l'une des méthodes décrites pp. 378-380. Alors, étant donné que

$$v_n = \alpha \left(v^{(2)} + v^{(3)}\right)$$

(ici α est le nombre d'atomes libres apparaissant dans chaque acte de naissance de la chaîne; $v^{(2)}$ et $v^{(3)}$, les vitesses suivant les itinéraires radicalaires) et que la vitesse $v^{(3)}$ peut être définie à partir des données sur l'accumulation de dichlorbutane, on trouve $v^{(2)}$. La vitesse de la réaction par rapport au dichloréthane est égale à

$$v_{C_2H_4Cl_2} = v^{(1)} + v^{(3)}$$

où $v^{(1)}$ est la vitesse suivant l'itinéraire en chaîne.

Ainsi, en partant des données sur l'accumulation de dichloréthane, on détermine la vitesse de la réaction en chaîne $v^{(1)}$ après avoir calculé $v^{(2)}$.

En régime quasi stationnaire le nombre total de radicaux libres du système doit être constant. Puisque dans la réaction en chaîne non ramifiée les radicaux libres n'apparaissent qu'au stade de naissance de la chaîne et ne disparaissent que par rupture des chaînes, la vitesse de naissance de la chaîne est égale à la somme des vitesses de rupture (disparition) des chaînes:

$$v_n = \sum_i v_{ri} \qquad \text{(VII.18)}$$

Dans les cas typiques des réactions en chaîne la vitesse suivant l'itinéraire en chaîne est sensiblement supérieure à la somme des vitesses suivant les itinéraires radicalaires. En accélérant la vitesse de rupture des chaînes, par introduction des inhibiteurs par exemple, on peut diminuer brusquement le rapport des vitesses suivant ces itinéraires et parvenir, à la limite, à la dégénération complète du processus en chaîne en processus radicalaire.

En pratique, les vitesses de la réaction en chaîne non ramifiée par rapport aux constituants isolés ne se distinguent notablement l'une de l'autre que dans le cas où la vitesse suivant l'itinéraire en chaîne et la somme des vitesses suivant les itinéraires radicalaires sont proches (c.-à-d. que la longueur de la chaîne n'est pas grande). Si la vitesse suivant l'itinéraire en chaîne est sensiblement supérieure aux vitesses suivant les autres itinéraires, la vitesse de la réaction en chaîne sera déterminée avec une précision suffisante d'après la vitesse de disparition de tout réactif primaire.

Longueur de la chaîne

La somme des stades successifs de propagation de la chaîne dont la réitération donne naissance au processus en chaîne est appelée *maillon* ou *chaînon*. Les processus (VII.4)-(VII.9) sont des maillons. Le maillon comprend ordinairement deux actes élémentaires. Cependant ce nombre peut être supérieur ou inférieur à 2. Ainsi, lors de l'oxydation du méthane fournissant le formaldéhyde, le maillon est constitué de quatre actes élémentaires (VII.5). Au contraire, dans le cas de la polymérisation en chaîne, chaque maillon comprend une réaction élémentaire d'addition du radical libre, représentant un polymère à valence libre situé à l'extrémité de la chaîne polymère sur la double liaison de la molécule monomère.

Le nombre moyen de maillons par chaque radical libre dont l'apparition est due à la propagation de la chaîne est appelé *longueur de la chaîne*, la valeur de cette longueur est déterminée par le rapport des vitesses de rupture et de propagation de la chaîne.

Il existe une certaine probabilité β de rupture de la chaîne sur chacun de ses maillons. La probabilité de propagation de la chaîne

est égale à 1 — β. La probabilité pour qu'il se produise n réitérations du maillon et que sur le $(n+1)$-ième maillon ait lieu la rupture, autrement dit encore, la probabilité pour que la longueur de la chaîne soit n, est égale à

$$w_n = (1-\beta)^n \beta$$

Si N est le nombre total de chaînes se développant par unité de volume et par unité de temps, le nombre de chaînes de longueur n sera égal à $N\beta(1-\beta)^n$ et le nombre de maillons égalera $nN\beta(1-\beta)^n$.

Le nombre total de maillons de toutes les chaînes est :

$$\sum_{n=1}^{\infty} nN\beta(1-\beta)^n$$

et le nombre moyen de maillons par une chaîne, c.-à-d. la longueur moyenne de la chaîne, est égal à :

$$\nu = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{\infty} nN\beta(1-\beta)^n = \sum_{n=1}^{\infty} n\beta(1-\beta)^n$$

Cette expression peut être transformée comme suit :

$$\nu = \beta(1-\beta)\sum_{n=1}^{\infty} n(1-\beta)^{n-1} = -\beta(1-\beta)\frac{d}{d\beta}\sum_{n=1}^{\infty}(1-\beta)^n =$$

$$= -\beta(1-\beta)\frac{d}{d\beta}\frac{1-\beta}{1-(1-\beta)} = -\beta(1-\beta)\frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

ou définitivement,

$$\nu = \frac{1-\beta}{\beta}$$

Ainsi, la longueur de la chaîne est égale au rapport des probabilités de propagation et de rupture de la chaîne sur un maillon donné. Pour β suffisamment petit

$$\nu \approx \frac{1}{\beta}$$

D'autre part, le rapport des probabilités de propagation et de rupture de la chaîne est égal à celui des vitesses de ces réactions. Donc, la longueur de la chaîne est définie par le rapport des vitesses de propagation et de rupture des chaînes. Puisque la vitesse de propagation des chaînes est une vitesse suivant l'itinéraire en chaîne, c.-à-d. la vitesse proprement dite de la réaction en chaîne v, et la vitesse de rupture des chaînes, en vertu de (VII.18), est égale à celle de naissance des chaînes v_{n}, on écrira :

$$v = v_{\text{n}}\nu \qquad \text{(VII.19)}$$

Ainsi, la vitesse de réaction en chaîne non ramifiée est égale au produit de la vitesse de naissance des chaînes par longueur de la

chaîne. Cette conclusion découle aisément du fait que ν maillons de la réaction en chaîne interviennent dans chaque acte de naissance de la chaîne.

La longueur des chaînes dans les réactions en chaîne non ramifiées peut être très grande. Par exemple, dans la réaction $H_2 + Cl_2$ la longueur de la chaîne atteint 10^6. En augmentant la probabilité de rupture de la chaîne, par addition d'un inhibiteur par exemple, on peut diminuer de façon illimitée le rapport de la vitesse suivant l'itinéraire en chaîne à la somme des vitesses suivant les itinéraires radicalaires et, par là même, diminuer indéfiniment la longueur de la chaîne jusqu'à la dégénération complète du processus en chaîne en processus radicalaire.

A partir de (VII.19) on établit des particularités cinétiques caractéristiques des réactions en chaîne.

1. La vitesse de la réaction en chaîne non ramifiée sera notablement accélérée sous l'action de faibles additions de substances susceptibles de former des radicaux libres, c.-à-d. d'accroître sensiblement la vitesse de naissance des chaînes.

2. La vitesse de la réaction en chaîne non ramifiée sera grandement accélérée, si le système subit l'action des facteurs physiques — lumière, radiations ionisantes, qui contribuent à la naissance des radicaux libres. Dans le cas de l'initiation photochimique le rendement quantique de la réaction en chaîne non ramifiée est notablement supérieur à l'unité. En fait, conformément au principe de l'équivalence photochimique d'Einstein, le nombre de radicaux libres dont l'apparition est due à la réaction photochimique est égal au nombre doublé de photons absorbés. En vertu de (VII.19), il se forme un grand nombre de molécules de produits de la réaction en chaîne par chaque radical libre apparu dans le système. C'est pourquoi le rendement quantique que l'on considère comme un nombre de molécules de produit de la réaction incombant à chaque photon absorbé s'est avéré beaucoup plus grand que l'unité.

Le rendement quantique haut est l'un des indices les plus caractéristiques du mécanisme en chaîne.

3. La vitesse de la réaction en chaîne en phase gazeuse sous basses pressions dépend sensiblement des dimensions du vase réactionnel, du matériau des parois et de leur état.

Ceci est dû au fait que les radicaux libres dans les réactions en phase gazeuse sous faibles pressions diffusent relativement facilement vers les parois du vase réactionnel et disparaissent à la suite de la capture par les parois. La modification des dimensions du vase réactionnel, du matériau de la paroi et de son état aboutit à la variation de la vitesse de rupture des chaînes sur la paroi et, par conséquent, de la longueur de la chaîne, ce qui fait varier la vitesse de la réaction en chaîne.

4. La vitesse de la réaction en chaîne peut être considérablement diminuée par addition dans le mélange réactionnel de faibles quantités de certaines substances spéciales — inhibiteurs.

En augmentant la probabilité de rupture des chaînes, les inhibiteurs modifient par là même la longueur de la chaîne, ce qui conduit à la décroissance de la vitesse de la réaction en chaîne.

L'inhibition de la réaction non catalytique due à l'introduction de traces d'inhibiteurs est la caractéristique essentielle du mécanisme en chaîne (dans les réactions catalytiques les faibles additions de corps étrangers sont susceptibles de diminuer la vitesse de réaction par action sur le catalyseur, par exemple l'inhibition des réactions de fermentation).

§ 2. Cinétique des réactions en chaîne non ramifiées

La réaction en chaîne non ramifiée renferme les stades élémentaires de naissance, de propagation et de rupture des chaînes. C'est pourquoi on décrit la cinétique d'une réaction en chaîne non ramifiée par un système d'équations cinétiques dont le nombre est égal à celui des stades indépendants de façon linéaire. On peut diminuer le nombre d'équations en mettant en jeu une approximation quasi stationnaire et en excluant, à l'aide des équations du type (V.89), les concentrations des radicaux libres.

Ainsi, si un maillon renferme deux actes élémentaires dans chacun desquels les réactifs primaires disparaissent et les produits de la réaction se forment:

$$\dot{R}_1 + A_1 \longrightarrow B_1 + \dot{R}_2$$

$$\dot{R}_2 + A_2 \longrightarrow B_2 + \dot{R}_1$$

et que l'un des radicaux libres, $\dot{R}_1$ par exemple, résulte immédiatement de la réaction de naissance de la chaîne, les équations (V.89), traduisant les conditions quasi stationnaires, seront de la forme:

$$v_n - k_1 [\dot{R}_1][A_1] + k_2 [\dot{R}_2][A_2] - v_{r1} = 0 \qquad \text{(VII.20)}$$

$$k_1 [\dot{R}_1] [A_1] - k_2 [\dot{R}_2] [A_2] - v_{r2} = 0 \qquad \text{(VII.21)}$$

où v_{r1} et v_{r2} sont les vitesses de rupture de la chaîne avec participation respectivement de $\dot{R}_1$ et $\dot{R}_2$. De plus, v_n est une fonction de la concentration des corps de départ ou des additifs initiateurs quelconques et ne dépend pas de la concentration des radicaux libres et v_{r1} et v_{r2} sont des fonctions des concentrations en radicaux libres.

Pour exprimer les concentrations des radicaux libres à l'aide des concentrations de réactifs primaires et de v_n, il faut résoudre le système d'équations algébriques (VII.20) et (VII.21), qui représente un système de deux équations linéaires dans le cas de la rupture linéaire de la chaîne et inclut une ou deux équations quadratiques (ce qui exige définitivement la résolution de l'équation du second ou du quatrième degré), si l'un ou les deux radicaux libres interviennent

dans la rupture quadratique de la chaîne. Il en résulte que l'expression pour la concentration des radicaux libres et, par conséquent, le système d'équations cinétiques pour les constituants stables de la réaction peuvent s'avérer assez encombrants.

Cinétique des réactions en chaîne non ramifiées à grande longueur de la chaîne

Dans la plupart des cas on réussit à réduire les équations cinétiques pour les constituants stables de la réaction à l'équation de réactions de types simples dont les ordres sont des entiers ou multiples de $^1/_2$ suivant les réactifs primaires et les constituants initiateurs, si deux conditions sont remplies.

Premièrement, la longueur de la chaîne doit être suffisamment grande. Ceci permet dans l'une des équations (VII.20) ou (VII.21) de négliger les vitesses de naissance et de rupture des chaînes comparativement aux vitesses de propagation des chaînes et d'obtenir alors une relation simple décrivant les concentrations en radicaux libres:

$$\frac{[\dot{R}_1]}{[\dot{R}_2]} = \frac{k_2\,[A_2]}{k_1\,[A_1]} \qquad \text{(VII.22)}$$

Deuxièmement, la vitesse de rupture de la chaîne avec participation de l'un des radicaux libres doit être sensiblement supérieure à celles de rupture avec participation de l'autre radical. Dans le cas considéré, lorsque la rupture linéaire des chaînes a lieu, les vitesses $v_{r1} = k_{r1}\,(\dot{R}_1)$ et $v_{r2} = k_{r2}\,(\dot{R}_2)$ doivent différer considérablement, ce qui, compte tenu de (VII.22), équivaut à la distinction essentielle entre les valeurs des produits $k_{r1}k_2\,[A_2]$ et $k_{r2}k_1\,[A_1]$. Cependant, une telle distinction doit être plutôt la règle que l'exception, puisque les paramètres figurant dans ces produits et, dans certains cas, les concentrations des constituants A_1 et A_2 peuvent varier dans de larges limites. Par exemple, les énergies d'activation des réactions de propagation de la chaîne (voir *Tableaux 7-9*, pp. 114-115) sont susceptibles de varier dans des limites de 0-40 kcal/mole, tandis qu'à 500 °K, même sans tenir compte des distinctions possibles des facteurs préexponentiels, la différence d'énergie d'activation de 2,3 kcal/mole conduit à la différence d'un ordre entre les constantes de vitesse de propagation de la chaîne.

Dans le cas où l'on peut négliger la rupture des chaînes dans laquelle interviennent tous les radicaux libres, sauf $[R_i]$, la relation (VII.18) s'écrira:

$$v_n = v_{ri}$$

Dans le cas de la rupture linéaire des chaînes cette relation est de la forme:

$$v_n = k_3\,[R_i]$$

et de la rupture quadratique des chaînes

$$v_n = 2k_3 [R_i]^2$$

C'est pourquoi la concentration des radicaux libres dans le premier cas est égale à

$$[R_i] = \frac{v_n}{k_3}$$

et dans le deuxième:

$$[R_i] = \sqrt{\frac{v_n}{2k_3}}$$

la vitesse de la réaction en chaîne lors de la rupture linéaire des chaînes est:

$$v = k_i \frac{v_n}{k_3} [A_i] \qquad \text{(VII.23)}$$

et lors de la rupture quadratique des chaînes:

$$v = k_i \sqrt{\frac{v_n}{2k_3}} [A_i] \qquad \text{(VII.24)}$$

On peut voir des expressions ci-avant que la constante de vitesse de l'un seul des stades de propagation de la chaîne figure dans l'expression pour la vitesse de la réaction en chaîne non ramifiée renfermant de longues chaînes et une réaction prédominante de rupture des chaînes. Ce stade de propagation de la chaîne, se déroulant avec participation d'un radical libre sur lequel se produit la rupture principale des chaînes, est le stade limiteur d'un maillon. Ainsi, l'indice i dans les formules (VII.23) et (VII.24) se rapporte au stade limiteur de propagation de la chaîne.

Si le stade limiteur d'un maillon est monomoléculaire, l'expression pour la vitesse de la réaction en chaîne dans le cas de la rupture linéaire des chaînes s'écrira sous la forme:

$$v = k_i \frac{v_n}{k_3} \qquad \text{(VII.25)}$$

et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes:

$$v = k_i \sqrt{\frac{v_n}{2k_3}} \qquad \text{(VII.26)}$$

Si l'un des centres actifs de la réaction en chaîne est l'atome libre $\dot{X}$ et l'autre, le radical libre $\dot{R}$ suffisamment complexe, dans certains cas la recombinaison de l'atome avec le radical libre (rupture des chaînes dite croisée) pourra être un processus prédominant de rupture des chaînes. Soit une réaction de propagation de la chaîne

$$A_1 + \dot{X} \xrightarrow{k_1} B + R$$

$$A_2 + \dot{R} \xrightarrow{k_2} B + \dot{X}$$

Dans cette réaction trois types de recombinaison sont possibles:

$$\dot{X}+\dot{R} \xrightarrow{k_3} \dot{X}R$$

$$\dot{R}+\dot{R} \xrightarrow{k'_3} R_2$$

$$\dot{X}+\dot{X}+M \xrightarrow{k''_3} X_2+M$$

La recombinaison des atomes ne peut être réalisée qu'en présence d'une troisième particule M apte à capter l'énergie dégagée lors de la recombinaison. Pour que la rupture croisée de la chaîne prédomine dans le système, deux inégalités sont à remplir simultanément:

$$\begin{aligned} k'_3 [\dot{R}]^2 &\ll k_3 [\dot{X}] [\dot{R}] \\ k''_3 [\dot{X}]^2 M &\ll k_3 [\dot{X}] [\dot{R}] \end{aligned} \qquad \text{(VII.27)}$$

Si la recombinaison se fait pratiquement lors de chaque collision, k_3 et k'_3 sont des grandeurs de l'ordre de 10^{-10} cm³/s et k''_3, de l'ordre de $\sim 10^{-33}$ cm⁶/s. Si la pression dans le système est de l'ordre de 10^2 mm Hg, c.-à-d. que $[M] \sim 10^{18}$ de molécules/cm³, les inégalités (VII.27) seront équivalentes aux inégalités

$$[\dot{R}] \ll [\dot{X}]$$

$$[\dot{X}] \ll 10^5 [\dot{R}]$$

Deux dernières inégalités sont compatibles, si $[\dot{X}] = (10 \div 10^4) \times \times (\dot{R})$, autrement dit si

$$\frac{k_2 [A_2]}{k_1 [A_1]} = 10 \div 10^4$$

Ainsi, les réactions dans lesquelles prédomine la rupture croisée sont possibles quoiqu'elles exigent un rapport assez rigoureux entre les constantes de vitesse des stades élémentaires de propagation de la chaîne.

Dans le cas de la prédominance de la rupture croisée des chaînes, les relations (VII.18) et (VII.22) s'écriront sous la forme:

$$v_n = 2k_3 [\dot{X}] [\dot{R}]$$

$$\frac{[\dot{X}]}{[\dot{R}]} = \frac{k_2 [A_2]}{k_1 [A_1]}$$

D'où on trouve la vitesse de la réaction en chaîne:

$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 v_n}{2k_3}} \sqrt{[A_1] [A_2]} \qquad \text{(VII.28)}$$

Si le radical libre $\dot{R}$ dans la réaction de propagation de la chaîne se transforme de façon monomoléculaire, la vitesse de la réaction en chaîne sera égale à

$$v = \sqrt{\frac{k_1 k_2 v_n}{2k_3}} \sqrt{[A_1]} \qquad \text{(VII.29)}$$

A partir des formules (VII.23), (VII.26) et (VII.28) on établit que dans le cas de la rupture linéaire des chaînes la vitesse de la réaction en chaîne est proportionnelle à la vitesse d'initiation et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes, à la racine carrée de la vitesse d'initiation. Ainsi, en tenant compte de la dépendance de la vitesse de la réaction en chaîne de celle de l'initiation, on peut définir quel type de rupture des chaînes — linéaire ou quadratique — est prédominant.

A titre d'exemple, la figure 91 représente, en coordonnées logarithmiques, la dépendance de la vitesse de polymérisation du méthylacrylate vis-à-vis de la concentration C de l'initiateur azoïzobutyronitrile. La relation est représentée par une droite ayant une inclinaison de 0,51. Ceci signifie que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en initiateur et, par conséquent, à la racine carrée de la vitesse d'initiation (l'initiation est une décomposition monomoléculaire de l'azoïzobutyronitrile).

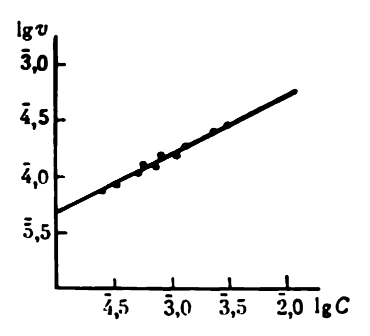


Fig. 91. Dépendance de la vitesse de polymérisation v de l'acrylate de méthyle, amorcée par l'azoïsobutyronitrile et opérée à 50 °C vis-à-vis de la concentration C de l'initiateur (selon Sinitsyna et Bagdassarian)

Puisque la naissance de la chaîne est un processus élémentaire, elle s'effectue suivant la loi cinétique des réactions des types simples. Donc, si dans le processus en chaîne dont la longueur de la chaîne est grande, une réaction de rupture de la chaîne prédomine, un tel processus se déroule suivant la loi cinétique des réactions des types simples ; de plus, dans le cas de la rupture linéaire des chaînes l'ordre de la réaction est un entier et dans le cas de la rupture quadratique, l'ordre de la réaction suivant les constituants intervenant dans la naissance des chaînes, peut être un nombre fractionnaire, multiple de $^1/_2$.

Les valeurs concrètes de l'ordre de la réaction obéissent alors à l'équation que l'on utilisera — (VII.23)-(VII.26), (VII.28), (VII.29) — pour décrire la cinétique de la réaction.

Par exemple, la cinétique de la chloruration photochimique de l'acide formique en phase gazeuse est décrite par une équation différentielle :

$$-\frac{d\,[Cl_2]}{dt} = k\,[Cl_2]\,[HCOOH]$$

Le rendement quantique élevé confirme que c'est le processus en chaîne, et non pas la réaction bimoléculaire simple. L'équation réduite pour la vitesse d'adsorption du chlore sera aisément établie à partir du schéma réactionnel suivant :

$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_0} 2\dot{C}l \quad \text{(naissance de la chaîne)}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dot{C}l + HCOOH \xrightarrow{k_1} HCl + \dot{C}OOH \\ Cl_2 + \dot{C}OOH \xrightarrow{k_2} HCl + CO_2 + \dot{C}l \end{array}\right\} \text{(propagation de la chaîne)}$$

$$\dot{C}l + \text{paroi} \xrightarrow{k_3} Cl_{ads} \quad \text{(rupture de la chaîne)}$$

L'expression pour la vitesse d'une telle réaction en chaîne sera déduite à partir de (VII.23). Etant donné que la rupture de la chaîne a lieu sur l'atome $\dot{C}l$, d'après (VII.23) $k_i = k_1$, A_i = HCOOH. Puisque $v_n = k_0[Cl_2]$, on a définitivement :

$$v = \frac{k_0 k_1}{k_3}[Cl_2][HCOOH]$$

Cette expression coïncide avec l'équation expérimentale pour la vitesse de disparition du chlore, si

$$k = \frac{k_0 k_1}{k_3}$$

La cinétique de la chloruration photochimique du tétrachloréthylène en solution de CCl_4 est traduite par

$$\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2}$$

C'est le processus en chaîne, ce qui est confirmé par le rendement quantique élevé, ainsi que par l'ordre fractionnaire de la réaction. L'équation cinétique est aisément établie à partir du schéma suivant :

$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_0} 2\dot{C}l \quad \text{(naissance de la chaîne)}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dot{C}l + C_2Cl_4 \xrightarrow{k_1} \dot{C}_2Cl_5 \\ \dot{C}_2Cl_5 + Cl_2 \xrightarrow{k_2} \dot{C}l + C_2Cl_6 \end{array}\right\} \text{(propagation de la chaîne)}$$

$$\dot{C}_2Cl_5 + \dot{C}_2Cl_5 \xrightarrow{k_3} C_2Cl_6 + C_2Cl_4 \quad \text{(rupture de la chaîne)}$$

Supposant que dans (VII.24) $k_i = k_2$, $A_i = Cl_2$, $v_n = k_0[Cl_2]$, il est facile d'obtenir :

$$v = k_2\sqrt{\frac{k_0}{2k_3}}[Cl_2]^{3/2}$$

La cinétique de la décomposition thermique du dichloréthane en phase gazeuse est décrite par une équation du premier ordre

$$-\frac{d\,[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k\,[C_2H_4Cl_2]$$

On propose pour la réaction le schéma tel que

$$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{k_0} \dot{C}_2H_4Cl + \dot{C}l \quad \text{(naissance de la chaîne)}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4Cl_2 + \dot{C}l \xrightarrow{k_1} \dot{C}_2H_3Cl_2 + HCl \\ \dot{C}_2H_3Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_2H_3Cl + \dot{C}l \end{array}\right\} \quad \text{(propagation de la chaîne)}$$

$$\dot{C}_2H_3Cl_2 + \text{paroi} \xrightarrow{k_3} (C_2H_3Cl_2)_{ads} \quad \text{(rupture de la chaîne)}$$

Le second stade du maillon est limiteur. En vertu de (VII.25),

$$v = k_2 \frac{k_0}{k_3}\,[C_2H_4Cl_2]$$

Ainsi, le schéma proposé permet d'expliquer les données expérimentales.

On peut se convaincre sur l'un des exemples considérés que la variation de la réaction de rupture de la chaîne doit aboutir à la variation de l'ordre de la réaction. La coïncidence de l'ordre de la réaction, déterminé à partir du schéma, avec l'ordre trouvé par expérience peut servir d'argument de poids en faveur de la justesse de la réaction de rupture des chaînes proposée dans le schéma. D'autre part, une telle coïncidence ne peut être considérée comme preuve univoque du mécanisme de rupture de la chaîne, étant donné que le même ordre de la réaction peut être obtenu à partir de deux ou plusieurs schémas différents. Par exemple, le premier ordre de la décomposition du dichloréthane peut être obtenu en supposant que dans la réaction prédomine la rupture quadratique croisée de la chaîne. Dans ce cas, en admettant que $v_n = k_0[C_2H_4Cl_2]$ et $A_1 = C_2H_4Cl_2$, on obtient aisément à partir de (VII.29):

$$v = \sqrt{\frac{k_0 k_1 k_2}{2k_3}}\,[C_2H_4Cl_2]$$

L'expression pour la longueur de la chaîne de la réaction en chaîne non ramifiée est obtenue en divisant l'équation pour la vitesse de la réaction en chaîne par vitesse de rupture des chaînes ou, ce qu'il en est de même, par vitesse de naissance des chaînes. Dans le cas de la rupture linéaire des chaînes, on a:

$$\nu = \frac{k_i}{k_3}\,[A_i]$$

et de la rupture quadratique des chaînes:

$$\nu = \frac{k_i}{\sqrt{2k_3 v_n}}\,[A_i] \qquad \text{(VII.30)}$$

Ainsi, dans le cas de la rupture linéaire des chaînes la longueur de la chaîne ne dépend pas de la vitesse de naissance des chaînes.

Pour la rupture quadratique des chaînes la longueur de la chaîne est inversement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de naissance des chaînes. Dans le cas de la rupture linéaire les chaînes se développent indépendamment les unes des autres. Pour la rupture quadratique avec augmentation du nombre de chaînes la probabilité de leur rupture s'accroît, c.-à-d. que l'interaction des chaînes a lieu. Puisque la rupture quadratique conduit à la disparition des centres actifs, on l'appelle parfois *interaction négative des chaînes.*

Si les vitesses de rupture de la chaîne sur les divers radicaux libres deviennent des grandeurs de même ordre, l'équation cinétique de la réaction en chaîne non ramifiée est sensiblement compliquée. Par exemple, dans l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide, le schéma réactionnel complet, compte tenu de trois types possibles de rupture quadratique de la chaîne, est traduit comme suit :

$$\left.\begin{array}{l}\dot{R}+O_2 \xrightarrow{k_1} R\dot{O}_2 \\ R\dot{O}_2+RH \xrightarrow{k_2} ROOH+\dot{R}\end{array}\right\} \text{(propagation de la chaîne)}$$

$$\left.\begin{array}{r}R\dot{O}_2+R\dot{O}_2 \xrightarrow{k_3} \\ R\dot{O}_2+\dot{R} \xrightarrow{k_4} \\ \dot{R}+\dot{R} \xrightarrow{k_5}\end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Produits de la} \\ \text{recombinaison ou} \\ \text{de la disproportionation}\end{array} \quad \begin{array}{l}\text{(rupture de} \\ \text{la chaîne)}\end{array}$$

Puisque dans le cas de chaînes suffisamment longues

$$\frac{[\dot{R}]}{[R\dot{O}_2]}=\frac{k_2[RH]}{k_1[O_2]} \qquad \text{(VII.31)}$$

alors avec diminution de la concentration en oxygène, c.-à-d. avec diminution de la pression de l'oxygène au-dessus de l'hydrocarbure, le rapport $[\dot{R}]/[R\dot{O}_2]$ s'accroît et sous une pression suffisamment faible de O_2 il s'approche de l'unité. Dans ce cas il faut utiliser l'équation (VII.18) qui s'écrit sous la forme générale comme suit :

$$v_n = 2k_3[R\dot{O}_2]^2+2k_4[\dot{R}][R\dot{O}_2]+2k_5[\dot{R}]^2$$

d'où, compte tenu de (VII.31),

$$[\dot{R}]=\frac{k_2[RH]\sqrt{v_n}}{\sqrt{2k_3k_1^2[O_2]^2+2k_4k_1k_2[O_2][RH]+2k_5k_2^2[RH]^2}}$$

et la vitesse d'oxydation

$$v=\frac{k_1k_2[RH][O_2]\sqrt{v_n}}{\sqrt{2k_3k_1^2[O_2]^2+2k_4k_1k_2[O_2][RH]+2k_5k_2^2[RH]^2}} \qquad \text{(VII.32)}$$

Dans le cas limite à condition que

$$k_3k_1^2[O_2]^2 \gg k_4k_1k_2[O_2][RH] + k_5k_2^2[RH]^2$$

ce qui est possible pour des pressions suffisamment hautes de l'oxygène, (VII.32) est réduit à

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{2k_3}}\sqrt{v_n}\,[RH]$$

Par contre, dans le cas des pressions très faibles de l'oxygène, quand dans le dénominateur de (VII.32) on peut négliger les termes renfermant les facteurs $[O_2]$ et $[O_2]^2$,

$$v = k_1\sqrt{\frac{v_n}{2k_5}}\,[O_2]$$

Ainsi, le premier stade de propagation de la chaîne est limiteur.

Cinétique des réactions en chaîne non ramifiées en présence d'inhibiteurs

On appelle inhibiteurs des réactions en chaîne les substances dont l'intervention dans une réaction en chaîne déclenchée aboutit au remplacement des radicaux libres actifs par des radicaux libres peu actifs, qui sont inaptes à développer les chaînes. La plupart des inhibiteurs connus actuellement possèdent un atome mobile H, qui peut être cédé au radical libre développant la chaîne avec formation d'un radical libre inactif de l'inhibiteur. C'est ce type d'inhibiteurs que l'on étudiera dans la suite ; on désignera l'inhibiteur par InH. La réaction qui conduit au remplacement du radical libre $\dot{R}$, intervenant dans le stade limiteur de la réaction en chaîne, par un radical libre peu actif $\dot{In}$, est de la forme:

$$InH + \dot{R} \longrightarrow \dot{In} + RH$$

L'équation cinétique pour $\dot{R}$ dans le cas de la rupture linéaire des chaînes est:

$$v_R = v_n - k_r[\dot{R}] - k_{in}[InH][\dot{R}]$$

et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes:

$$v_R = v_n - 2k_r[\dot{R}]^2 - k_{in}[InH][\dot{R}]$$

L'expression pour la concentration quasi stationnaire des radicaux libres lors de la rupture linéaire des chaînes est de la forme:

$$\dot{R} = \frac{v_n}{k_r + k_{in}[InH]} \qquad \text{(VII.33)}$$

et lors de la rupture quadratique des chaînes:

$$[\dot{R}] = -\frac{k_{in}[InH]}{4k_r} + \sqrt{\frac{k_{in}^2[InH]^2}{16k_r^2} + \frac{v_n}{2k_r}}$$

La dernière expression pour une valeur suffisamment grande du produit $k_{in}[InH]$, lorsque $k_{in}^2[InH]^2 \gg 8v_n k_r$, est réduite à

$$[\dot{R}] = -\frac{k_{in}[InH]}{4k_r} + \frac{k_{in}[InH]}{4k_r}\left(1 + \frac{4k_r v_n}{k_{in}^2[InH]^2}\right) = \frac{v_n}{k_{in}[InH]} \quad (VII.34)$$

La relation (VII.33) peut avoir la même forme pour une concentration suffisamment grande en inhibiteur. L'expression pour la vitesse de la réaction en chaîne

$$v = k[A][\dot{R}]$$

(où A est le réactif primaire intervenant dans le stade limiteur de la réaction en chaîne; k, la constante de vitesse du stade limiteur) peut être alors écrite sous la forme:

$$v = \frac{kv_n[A]}{k_{in}[InH]} \quad (VII.35)$$

Ainsi, indépendamment du type de rupture des chaînes la concentration en radicaux libres et la vitesse de la réaction en chaîne tendent à zéro à mesure qu'augmente la concentration en inhibiteur.

On peut écrire l'équation cinétique de disparition de l'inhibiteur dans la réaction en chaîne sous la forme:

$$v_{InH} = -k_{in}[InH][\dot{R}]$$

Dans le cas de la concentration suffisamment élevée en inhibiteur, lorsque (VII.34) est remplie, la vitesse de disparition de l'inhibiteur devient égale à celle de naissance des chaînes:

$$v_{InH} = v_n \quad (VII.36)$$

Si l'on ajoute une quantité suffisante d'inhibiteur au système, dans lequel la réaction en chaîne peut se produire, la réaction peut s'avérer presque totalement inhibée et ne se déroulera plus jusqu'à ce que l'inhibiteur disparaisse quasi complètement. Après cela la réaction en chaîne recommence tout d'un coup avec une vitesses beaucoup plus grande. C'est pourquoi les réactions en chaîne réalisées en présence d'inhibiteur sont caractérisées par une période d'induction bien prononcée. A titre d'exemple d'illustration la figure 92 représente les courbes cinétiques de polymérisation du styrène, initiée par l'azoïzobutyronitrile pour des concentrations différentes en inhibiteur.

Dans le système fermé on peut écrire (VII.36) sous la forme:

$$-\frac{d[InH]}{dt} = v_n$$

En intégrant cette équation pour une vitesse constante d'initiation, on obtient :

$$[InH] = [InH]_n - v_n t. \qquad \text{(VII.37)}$$

Si l'on néglige l'écart de (VII.34) et par là même de (VII.36) vers la fin de la période d'induction, on peut obtenir à partir de

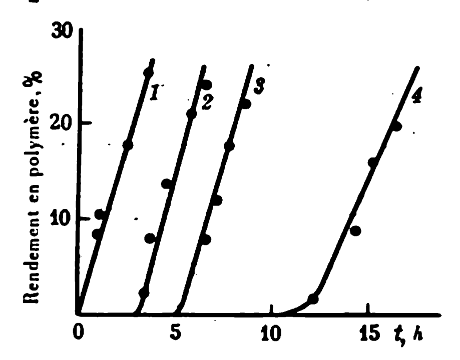


Fig. 92. Courbes cinétiques pour la formation du polystyrène résultant d'une polymérisation du styrène amorcée par l'azoïsobutyronitrile et opérée à 60 °C en présence d'inhibiteur. Le rapport entre l'inhibiteur et l'initiateur (selon Dolgoplosk et Parfénova) est de
1 — 0 ; 2 — 0,15 ; 3 — 0,25 ; 4 — 0,50

(VII.37) une expression pour la valeur de la période d'induction t_{ind} en supposant que $[InH] = 0$ à $t = t_{ind}$:

$$t_{ind} = \frac{[InH]_0}{v_n} \qquad \text{(VII.38)}$$

Les relations (VII.36) et (VII.38) peuvent être utilisées pour déterminer la vitesse d'initiation à partir de la vitesse de disparition de l'inhibiteur ou à partir de la période d'induction en fonction de la concentration initiale en inhibiteur (voir pp. 378-379).

Dans l'énoncé précédent on supposait que le radical libre $\dot{In}$ dérivant de la molécule d'inhibiteur est absolument inapte à développer la chaîne. Un tel cas peut être considéré comme limite. L'examen le plus général est celui qui admet la possibilité de transformation du radical peu actif libre $\dot{In}$ en radical actif susceptible d'intervenir dans la propagation du processus en chaîne. Un tel examen sera fait sur un exemple d'oxydation de l'hydrocarbure RH, incluant les réactions de propagation de la chaîne telles que

$$\dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_1} R\dot{O}_2 \qquad \text{(VII.39)}$$

$$R\dot{O}_2 + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + \dot{R} \qquad \text{(VII.40)}$$

dans les conditions où la réaction (VII.40) est le stade limiteur.

Pour simplifier les calculs et l'expression finale, on supposera que la rupture de la chaîne soit linéaire:

$$\dot{RO}_2 \xrightarrow{k_r} \text{Produit de la rupture}$$

Dans ce cas l'inhibiteur InH introduit réagit avec le radical libre $\dot{RO}_2$ suivant la réaction

$$InH + \dot{RO}_2 \xrightarrow{k_{in}} ROOH + \dot{In} \qquad (VII.41)$$

et le radical libre $\dot{In}$ formé soit disparaît suivant la réaction

$$\dot{In} \xrightarrow{k_{r,\,in}} \text{Produit de la rupture}$$

soit réagit avec RH en régénérant le radical libre $\dot{R}$:

$$\dot{In} + RH \xrightarrow{k_3} InH + \dot{R} \qquad (VII.42)$$

Dans ce cas les stades (VII.39), (VII.41) et (VII.42) constituent un nouvel itinéraire qui peut être décrit par la même équation résultante:

$$RH + O_2 \longrightarrow ROOH$$

qui traduit l'itinéraire en chaîne initial constitué de stades (VII.39) et (VII.40) et dont le stade limiteur est (VII.41).

La vitesse de la réaction en chaîne sera en l'occurrence égale à la somme des vitesses valables pour les deux itinéraires en chaîne et s'écrira:

$$v = k_2 [\dot{RO}_2] [RH] + k_3 [\dot{In}] [RH]$$

Il découle des conditions déterminant le caractère quasi stationnaire du phénomène que

$$v_n = k_r [\dot{RO}_2] + k_{r,\,in} [\dot{In}]$$

En résolvant ce système d'équations par rapport à $[\dot{In}]$ et $[\dot{RO}_2]$, il est facile d'obtenir:

$$[\dot{In}] = \frac{v_n}{k_{r,\,in} + k_r \dfrac{k_3 [RH] + k_{r,\,in}}{k_{in} [InH]}}$$

$$[\dot{RO}_2] = \frac{v_n}{k_r + k_{r,\,in} \dfrac{k_{in} [InH]}{k_3 [RH] + k_{r,\,in}}}$$

et, partant,

$$v = v_n [RH] \frac{k_3 k_{in} [InH] + k_2 k_3 [RH] + k_2 k_{r,\,in}}{k_{r,\,in} k_{in} [InH] + k_r k_3 [RH] + k_r k_{r,\,in}}$$

Il en ressort que cette expression pour la vitesse de la réaction en chaîne, à la différence de (VII.35), tend, avec l'accroissement de la concentration de InH, non point vers zéro mais vers une quantité

$$v = \frac{v_n [RH] k_3}{k_{r,\,in}}$$

ce qui correspond non point à une inhibition totale du processus en chaîne mais à un passage complet à un nouvel itinéraire en chaîne. Etant donné qu'en l'absence d'inhibiteur

$$v = \frac{v_n [RH] k_2}{k_r}$$

on ne peut considérer InH comme inhibiteur que si l'inégalité

$$\frac{k_2}{k_r} > \frac{k_3}{k_{r,\,in}}$$

est valable.

Une étude analogue peut être également réalisée en cas de la rupture quadratique des chaînes, mais l'expression mathématique correspondante, traduisant la vitesse de la réaction en chaîne en tant que fonction de la concentration en inhibiteur, est très encombrante et, de ce fait, n'est pas signalée.

§ 3. Cinétique des réactions en chaîne ramifiées et ramifiées dégénérées

Cinétique des réactions en chaîne ramifiées

Les réactions en chaîne ramifiées sont celles d'oxydation de certains corps (H_2, PH_3, SiH_4, CS_2, CO, phosphore) par l'oxygène moléculaire en phase gazeuse et plusieurs réactions mettant en jeu le fluor moléculaire. Le mécanisme de la ramification est mis en évidence avec le maximum d'exactitude pour les réactions de O_2 avec H_2 et avec CO en présence d'hydrogène et pour les réactions de F_2 avec H_2, HI et certains halogénures d'alcoyle. Les lois cinétiques régissant les réactions en chaîne ramifiées sont étudiées de la manière la plus détaillée pour l'oxydation de l'hydrogène. La théorie des réactions en chaîne ramifiées est créée par l'académicien Séménov.

Dans les réactions en chaîne ramifiées la propagation de la chaîne donne naissance à des radicaux libres, ce qui fait apparaître des chaînes nouvelles. Chaque maillon de la chaîne est en principe susceptible de donner lieu à une ramification. C'est ainsi que dans la réaction de F_2 avec CH_2Cl_2 les stades de propagation de la chaîne sont représentés par les réactions

$$CH_2Cl_2 + \dot{F} \xrightarrow{k_1} \dot{C}HCl_2 + HF$$

$$\dot{C}HCl_2 + F_2 \xrightarrow{k_2} CHFCl_2^* + \dot{F}$$

La molécule excitée résultant du second stade subit ultérieurement soit une désactivation par suite de la collision avec une autre particule M apte à capter une partie de l'énergie d'excitation:

$$CHFCl_2^* + M \xrightarrow{k_{dés}} CHFCl_2$$

soit une décomposition conduisant au dichlorocarbène

$$CHFCl_2^* \xrightarrow{k_{déc}} \dot{\underset{\bullet}{C}}Cl_2 + HF \qquad (VII.43)$$

ce qui aboutit à la formation de deux chaînes nouvelles.

La vitesse de ramification de la chaîne est celle de la réaction (VII.43). Etant donné que la concentration des molécules excitées peut être considérée comme quasi stationnaire, on a:

$$[CHFCl_2^*] = \frac{k_2 [\dot{C}HCl_2][F_2]}{k_{dés}[M] + k_{déc}}$$

d'où l'on déduit que la vitesse de ramification est égale à

$$v_r = k_2 \frac{2k_{déc}}{k_{dés}[M] + k_{déc}} [\dot{C}HCl_2][F_2]$$

c.-à-d. qu'elle est proportionnelle à la vitesse de propagation de la chaîne. Si on désigne par α le rapport $k_{déc}/(k_{déc} + k_{dés}[M])$ qui représente la probabilité de ramification dans chaque maillon de la chaîne, on écrira alors la dernière relation sous la forme:

$$v_r = 2\alpha k_2 [\dot{C}HCl_2][F_2]$$

Dans le cas limite α peut être égal à l'unité, c.-à-d. que chaque maillon s'accompagne inévitablement d'une ramification de la chaîne. Un tel cas peut se présenter dans l'oxydation de l'hydrogène dont la chaîne renferme 3 stades élémentaires alternés:

$$\begin{aligned} \dot{O}H + H_2 &\xrightarrow{k_1} H_2O + \dot{H} \\ \dot{H} + O_2 &\xrightarrow{k_2} \dot{O}H + \dot{\underset{\bullet}{O}} \qquad (VII.44) \\ \dot{\underset{\bullet}{O}} + H_2 &\xrightarrow{k_3} \dot{O}H + \dot{H} \end{aligned}$$

Dans le deuxième stade il se forme un atome $\dot{\underset{\bullet}{O}}$ possédant deux valences libres, c.-à-d. ce stade est une réaction de ramification de la chaîne. La vitesse de ramification est dans ce cas égale à

$$v_r = 2k_2 [\dot{H}][O_2]$$

La vitesse de ramification de la chaîne peut s'écrire sous la forme générale:

$$v_r = 2\alpha k [A] n = fn$$

où n est la concentration en radicaux libres; [A], la concentration du corps initial A intervenant dans le stade limiteur de propagation de la chaîne; k, la constante de vitesse de ce stade. Le facteur f au stade initial de la réaction, lorsqu'on peut négliger la disparition du corps de départ, est considéré comme une grandeur constante.

L'équation cinétique pour les centres actifs de la réaction en chaîne, dans le cas de la rupture linéaire des chaînes, peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{dn}{dt} = v_n + fn - gn \qquad \text{(VII.45)}$$

où g est la constante effective de vitesse de rupture linéaire des chaînes; v_n, la vitesse de naissance des chaînes.

Par exemple, pour l'oxydation de l'hydrogène sous basses pressions, la rupture des chaînes a lieu surtout sur les atomes $\dot{H}$ dont la concentration est très haute. De plus, il se produit l'interaction des atomes $\dot{H}$ avec la paroi ou bien leur addition sur la molécule O_2 en présence d'une troisième particule M apte à capter l'énergie, on voit alors apparaître un radical libre $H\dot{O}_2$ inactif sous basses pressions et températures:

$$\left.\begin{array}{l}\dot{H} + \text{paroi} \xrightarrow{k_4} 1/2H_2 \\ \dot{H} + O_2 + M \xrightarrow{k_5} H\dot{O}_2 + M\end{array}\right\} \qquad \text{(VII.46)}$$

L'équation (VII.45) pour l'oxydation de l'hydrogène est donc de la forme:

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = v_n + (2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M])[\dot{H}] \qquad \text{(VII.47)}$$

L'équation (VII.45) peut être récrite comme suit:

$$\frac{dn}{dt} = v_n + \varphi n \qquad \text{(VII.48)}$$

où $\varphi = f - g$. Si $f < g$, c.-à-d. $\varphi < 0$, l'intégration de cette équation aboutit à l'expression suivante qui décrit l'accumulation de radicaux libres dans le système:

$$n = \frac{v_n}{|\varphi|}(1 - e^{-|\varphi|t}) \qquad \text{(VII.49)}$$

D'après cette équation, dans le système sera établie, au bout d'un certain temps, la concentration quasi stationnaire des radicaux libres:

$$n = \frac{v_n}{|\varphi|} = \frac{v_n}{g - f} \qquad \text{(VII.50)}$$

Dans ce cas le déroulement de la réaction de ramification ne conduit qu'à accroître la valeur quasi stationnaire de n comparativement au cas de $f = 0$, ce qui équivaut à une certaine diminution de la

vitesse de rupture des chaînes. Il se produit alors dans le système une réaction en chaîne quasi stationnaire qui, d'après ses caractéristiques cinétiques, ne diffère pas en principe des réactions en chaîne non ramifiées.

Si $f > g$, c.-à-d. $\varphi > 0$, l'intégration de (VII.48) aboutit à l'expression

$$n = \frac{v_n}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \qquad \text{(VII.51)}$$

ou, dans un certain temps, si φt s'avère supérieur à l'unité,

$$n \approx \frac{v_n}{\varphi} e^{\varphi t}$$

Il se produit alors une augmentation progressive de la concentration en radicaux libres et, partant, de la vitesse de réaction en chaîne. Dans chaque $1/\varphi$ s la concentration des radicaux libres et, donc, la vitesse de la réaction en chaîne augmentent de e fois; ainsi, dans le temps de l'ordre de plusieurs intervalles $1/\varphi$, l'absence pratiquement totale de la réaction est remplacée par un déroulement explosif du processus. Autrement dit, après une certaine période d'induction, il se produit l'inflammation du mélange. Une telle inflammation due à l'accélération considérable de la réaction par croissance progressive de la concentration en radicaux libres à température constante est appelée *inflammation en chaîne*.

Il ne faut pas confondre l'inflammation en chaîne avec l'inflammation thermique. Cette dernière survient dans la réaction fortement exothermique par chauffage progressif d'un mélange réactionnel dans le cas de l'extraction insuffisante de chaleur (pour plus de détails voir chapitre IX, § 3). L'inflammation en chaîne (déroulement explosif du processus) est la propriété commune à toutes les réactions en chaîne ramifiées.

Naturellement, lors de l'étude de la cinétique de l'inflammation en chaîne, on ne doit pas considérer la concentration des radicaux libres comme quasi stationnaire et pour décrire le processus, il faut mettre en jeu les équations différentielles en vue de faire varier la concentration de toutes les particules actives. En outre, même pour la période initiale de la réaction, lorsque les concentrations des réactifs primaires sont considérées comme pratiquement constantes, les expressions obtenues se trouvent être assez encombrantes. Pour simplifier la résolution, Séménov a proposé une *méthode des concentrations semi-stationnaires*. Cette méthode consiste à considérer comme quasi stationnaires les concentrations de tous les radicaux libres, sauf le radical dont la concentration dans la réaction est la plus élevée.

Ainsi, dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène qui implique des stades élémentaires (VII.44) et (VII.46) le système d'équations

différentielles pour les concentrations en radicaux libres s'écrira sous la forme :

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = v_n - k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[\dot{O}][H_2] + k_1[\dot{O}H][H_2] - \\ - k_4[\dot{H}] - k_5[\dot{H}][O_2][M]$$

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[\dot{O}][H_2] - k_1[\dot{O}H][H_2]$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = k_2[\dot{H}][O_2] - k_3[\dot{O}][H_2]$$

En utilisant la méthode des concentrations semi-stationnaires il y a lieu de poser que

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\dot{O}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\dot{H}]}{dt} \neq 0$$

Il est aisé de se convaincre que ceci conduit à l'équation coïncidant avec (VII.47).

Si la rupture des chaînes se produit sur la paroi avec une constante de vitesse k_r, on peut mettre le système de deux équations différentielles, décrivant la disparition de A et l'accumulation des radicaux libres, sous la forme :

$$\frac{dn}{dt} = v_n + (2\alpha k[A] - k_r)\,n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]\,n$$

En négligeant la grandeur v_n, on peut obtenir la relation suivante entre n et A

$$\frac{dn}{d[A]} = -2\alpha + \frac{k_r}{k}\frac{1}{[A]}$$

ou

$$n = 2\alpha([A]_0 - [A]) + \frac{k_r}{k}\ln\frac{[A]}{[A]_0}$$

et écrire l'équation cinétique pour [A] sous la forme :

$$-v_A = 2k\alpha[A]([A]_0 - [A]) + k_r[A]\ln\frac{[A]}{[A]_0} \qquad \text{(VII.52)}$$

Cinétique des réactions en chaîne à ramification dégénérée

On appelle ramification dégénérée des chaînes la formation des radicaux libres (initiation des chaînes), se déroulant en présence des produits de la réaction en chaîne suffisamment stables. Par le mécanisme des réactions en chaîne à ramification dégénérée il se

produit l'oxydation à l'oxygène d'une série d'hydrocarbures et de composés apparentés ainsi que l'oxydation lente du sulfure d'hydrogène.

Lors de l'oxydation des hydrocarbures la réaction en chaîne est due à l'alternance des stades élémentaires de propagation de la chaîne (VII.4):

$$\dot{R} + O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2$$

$$R\dot{O}_2 + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R}$$

L'hydroperoxyde formé est susceptible de se décomposer suivant la réaction

$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H \qquad (VII.53)$$

ou suivant les réactions

$$RO-OH + H-OOR \longrightarrow R\dot{O} + H_2O + R\dot{O}_2 \qquad (VII.54)$$

$$RO-OH + H-R \longrightarrow R\dot{O} + H_2O + \dot{R} \qquad (VII.55)$$

en fournissant deux radicaux libres initiant deux chaînes nouvelles.

Dans le cas de l'oxydation à haute température des hydrocarbures, la ramification dégénérée est conditionnée par une transformation des aldéhydes. Par exemple, l'oxydation du méthane est due à l'alternance des stades élémentaires de propagation de la chaîne (VII.5):

$$\dot{C}H_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\dot{O}_2$$

$$CH_3\dot{O}_2 \longrightarrow \dot{C}H_2OOH$$

$$\dot{C}H_2OOH \longrightarrow CH_2O + \dot{O}H$$

$$\dot{O}H + CH_4 \longrightarrow H_2O + \dot{C}H_3$$

Le formaldéhyde formé peut réagir avec O_2, ce qui s'accompagne d'une apparition de deux radicaux libres:

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow H\dot{O}_2 + H\dot{C}O \qquad (VII.56)$$

Lors de l'oxydation à basse température du sulfure d'hydrogène, la réaction en chaîne de formation de SO est réalisée au stade initial:

$$H_2S + \dot{O}H \longrightarrow H\dot{S} + H_2O$$

$$H\dot{S} + O_2 \longrightarrow SO + \dot{O}H$$

SO peut réagir avec l'oxygène en donnant deux nouveaux radicaux libres, c.-à-d. deux nouvelles chaînes:

$$SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + \ddot{O}$$

$$\ddot{O} + H_2S \longrightarrow H\dot{S} + \dot{O}H \qquad (VII.57)$$

Dans les schémas réactionnels présentés les stades (VII.53-VII.57) sont des réactions de ramification dégénérée. De nouvelles chaînes proviennent de ces réactions. Cependant, à l'encontre des réactions en chaîne ramifiées, la naissance de nouvelles chaînes à la ramification dégénérée se fait par intervention des produits stables de la réaction en chaîne et non pas des centres actifs.

Il y a lieu de souligner que le cas où le produit de la réaction à ramification dégénérée n'intervient ultérieurement que dans cette réaction est assez rare. En règle générale, du fait de sa réactivité élevée, il est consommé parallèlement dans d'autres directions, par exemple il réagit avec des radicaux libres de la chaîne principale et, partant, disparaît supplémentairement dans le stade se déroulant par un autre mécanisme.

Ainsi, la réaction (VII.56) n'est pas la voie principale de transformation du formaldéhyde. Ce dernier est en état de se transformer également par le mécanisme en chaîne sans variation du nombre de valences libres dans le système:

$$CH_2O + \dot{A} \longrightarrow H\dot{C}O + AH$$

(ici $\dot{A}$ est $\dot{C}H_3$ ou $\dot{O}H$)

$$H\dot{C}O + O_2 \longrightarrow HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\dot{O}\end{matrix}$$

$$HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\dot{O}\end{matrix} \longrightarrow CO + H\dot{O}_2$$

$$H\dot{O}_2 + BH \longrightarrow H_2O_2 + \dot{B}$$

(ici $\dot{B}$ est $\dot{C}H_3$ ou $\dot{C}HO$).

La réaction (VII.57) n'est pas non plus la réaction principale de transformation de SO. La voie principale de disparition de SO est son oxydation en chaîne suivant le schéma:

$$SO + \dot{O}H \longrightarrow SO_2 + \dot{H}$$

$$\dot{H} + SO \longrightarrow H\dot{S}O$$

$$H\dot{S}O + O_2 \longrightarrow SO_2 + \dot{O}H$$

En plus de la transformation en chaîne des corps intermédiaires déterminant la ramification dégénérée des chaînes, dans certains cas sont possibles d'autres voies de leur transformation en produits plus stables, qui n'impliquent pas une intervention des radicaux libres.

Ainsi, les réactions à ramification dégénérée sont, dans la règle, des processus compliqués. Simultanément avec la réaction en chaîne principale de formation d'un produit déterminant la ramification dégénérée, il se déroule des processus en chaîne et moléculaires de transformation ultérieure de ce produit. Aussi la description quan-

titative de la cinétique de la réaction exige-t-elle l'examen d'un schéma complexe incluant un grand nombre de stades élémentaires divers.

On peut étudier les régularités qualitatives de déroulement des réactions à ramification dégénérée des chaînes sur l'exemple d'une réaction en chaîne modèle ayant un centre actif dont la concentration sera désignée dans la suite par n. En réalité, c'est de cette façon que se fait, par exemple, l'oxydation à basse température des hydrocarbures, si la pression d'oxygène est suffisamment haute. Dans ce cas chaque radical libre $\dot{R}$ formé réagit instantanément avec la molécule O_2 en fournissant $R\dot{O}_2$, ce qui permet de considérer les deux stades comme un processus unique dont l'équation stœchiométrique est de la forme :

$$R\dot{O}_2 + RH + O_2 \longrightarrow RO_2H + R\dot{O}_2$$

et qui se déroule à une vitesse égale à celle du deuxième stade, stade limiteur :

$$v = k_2 [RH] [R\dot{O}_2] = an$$

On examinera ci-dessous la cinétique de la phase initiale de la réaction, lors de laquelle on peut négliger la variation de la concentration en réactifs primaires, c.-à-d. qu'on peut considérer la grandeur a comme constante. Dans ce cas l'équation cinétique pour le produit intermédiaire P, déterminant la ramification dégénérée, peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dp}{dt} = an - cp \qquad \text{(VII.58)}$$

(on suppose que P ne soit dépensé que dans les réactions du premier ordre). La grandeur cp caractérise la consommation de P tant dans la ramification dégénérée que dans d'autres voies de transformation de P qui ne conduisent pas à augmenter la concentration en radicaux libres dans le mélange réactionnel. Si l'on désigne la vitesse de ramification dégénérée par fp, alors pour le cas où dans un acte élémentaire de ramification dégénérée apparaissent deux radicaux libres, la vitesse de disparition de P dans une réaction de ramification dégénérée sera égale à $^1/_2 fp$. Donc,

$$c \geqslant {}^1/_2 f$$

L'équation pour la vitesse d'accumulation des radicaux libres, développant la chaîne, dans le cas de la rupture linéaire s'écrira comme suit :

$$\frac{dn}{dt} = v_n + fp - gn$$

et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes :

$$\frac{dn}{dt} = v_n + fp - gn^2$$

En admettant que la concentration des radicaux libres est quasi stationnaire, dans le cas de la rupture linéaire des chaînes on écrira (VII.58) sous la forme:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{a}{g}(v_n + fp) - cp \qquad \text{(VII.59)}$$

et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{a}{\sqrt{g}}\sqrt{v_n + fp} - cp \qquad \text{(VII.60)}$$

Pour le cas de la rupture linéaire des chaînes le rapport a/g représente la longueur de la chaîne ν. Aussi est-il possible de récrire (VII.59) sous la forme:

$$\frac{dp}{dt} = \nu(v_n + fp) - cp = \nu v_n + (\nu f - c)\,p = \nu v_n + \varphi p \qquad \text{(VII.61)}$$

Cette équation est analogue à (VII.48) décrivant l'accumulation de centres actifs dans la réaction en chaîne ramifiée. L'intégration de cette équation pour $\varphi < 0$ conduit à l'expression

$$p = \frac{\nu v_n}{|\varphi|}\left(1 - e^{-|\varphi| t}\right)$$

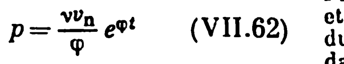
Au bout d'un certain temps, la concentration quasi stationnaire du produit P dans le système sera égale à

$$p_{st} = \frac{\nu v_n}{|\varphi|} = \frac{a v_n}{gc - af}$$

Pour $\varphi > 0$ l'intégration de (VII.61) conduit à l'expression

$$p = \frac{\nu v_n}{\varphi}\left(e^{\varphi t} - 1\right)$$

qui dans le cas de t suffisamment grand ($t \gg 1/\varphi$) est de la forme:



$$p = \frac{\nu v_n}{\varphi} e^{\varphi t} \qquad \text{(VII.62)}$$

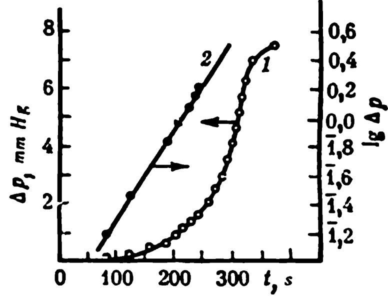


Fig. 93. Variation de pression Δp et dépendance de lg Δp vis-à-vis du temps dans la réaction d'oxydation de l'éthane à 610 °C (selon Kovalski, Sannikov et Tchirkov)

La figure 93 illustre la courbe cinétique d'accroissement de la pression Δp au cours de l'oxydation de l'éthane. On voit que le tronçon initial de la courbe en coordonnées lg Δp, t, en vertu de (VII.62), est représenté par une droite. A partir de l'inclinaison de cette droite il est aisé de trouver φ qui, dans le cas considéré, est de l'ordre de $1{,}53 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}.

Ainsi, dans les réactions à ramification dégénérée des chaînes comme dans le cas des réactions en chaînes ramifiées deux régimes de déroulement du processus — quasi stationnaire et auto-accéléré —

sont possibles. Pour que le processus auto-accéléré soit réalisé, l'inégalité suivante doit être respectée:

$$\nu > \frac{c}{f} \qquad \text{(VII.63)}$$

L'intégration de l'équation (VII.60) dans le cas de la rupture quadratique des chaînes conduit à l'expression encombrante qui, dans le cas général, ne permet pas d'exprimer p en fonction de t sous forme explicite. Il est aisé cependant de montrer que l'accumulation de P, en fonction des rapports entre les paramètres cinétiques, peut se produire soit avec auto-accélération initiale, soit sans auto-accélération. A cet effet, il suffit de définir le signe de la seconde dérivée:

$$\frac{d^2p}{dt^2} = \left(\frac{af}{2\sqrt{g}\sqrt{v_n + fp}} - c\right)\frac{dp}{dt}$$

à l'instant initial. Puisque la première dérivée dp/dt est positive, le signe de la seconde dérivée pour $t = 0$ est déterminé par le signe du premier facteur à $t = 0$, c.-à-d. sous $p = 0$. Par conséquent, l'accumulation de P se fera avec auto-accélération pour

$$\frac{af}{2\sqrt{v_n g}} > c \qquad \text{(VII.64)}$$

Dans le cas du signe opposé de l'inégalité, l'accumulation de P sera inhibée dès le début de la réaction.

Si $af/2\sqrt{v_n g} \gg c$, on pourra négliger cp dans l'équation (VII.60) sur le tronçon initial de la courbe cinétique d'accumulation de P. L'intégration de (VII.60) conduit à l'expression

$$\sqrt{v_n + fp} - \sqrt{v_n} = \frac{af}{2\sqrt{g}}t$$

ou, sous la forme résolue par rapport à p,

$$p = \frac{v_n}{f}\left[\left(\frac{af}{2\sqrt{v_n g}}t + 1\right)^2 - 1\right]$$

Dans le cas de t suffisamment grands ($t \gg 2\sqrt{v_n g}/af$):

$$p \approx \frac{a^2 f}{4g}t^2 \qquad \text{(VII.65)}$$

Ainsi, dans les réactions à ramification dégénérée et de rupture quadratique des chaînes même à la vitesse de ramification sensiblement supérieure à celle de naissance des chaînes, l'accumulation du produit déterminant la ramification dégénérée se fait suivant la loi parabolique et non pas exponentielle, comme lors de la rupture linéaire. Dans le cas de la loi parabolique l'auto-accélération est exprimée de façon moins prononcée.

A titre d'exemple illustratif, la figure 94 donne la courbe cinétique d'accumulation de l'hydroperoxyde lors de l'oxydation de l'isopropylbenzène. On voit qu'en vertu de (VII.65), le tronçon initial de la courbe en coordonnées $\sqrt{[ROOH]} - t$ est représenté par une droite.

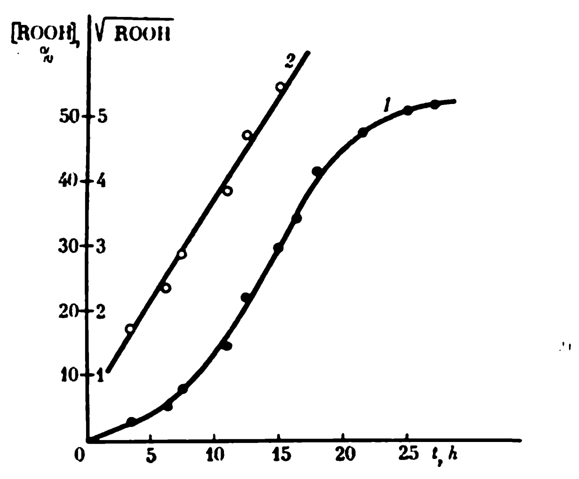


Fig. 94. Courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'hydroxyperoxyde lors de l'oxydation de l'isopropylbenzène à 105 °C, en coordonnées [ROOH], t (1) et [ROOH], t (2) (selon Tolopko)

Dans la réaction de rupture quadratique des chaînes à l'instant initial (en l'absence de la ramification dégénérée) la longueur de la chaîne est égale à

$$\nu_0 = \frac{a}{gn} = \frac{a}{g\sqrt{v_n/g}} = \frac{a}{\sqrt{gv_n}}$$

On peut donc écrire la condition d'existence de l'auto-accélération initiale (VII.64) sous la forme

$$\nu_0 > \frac{2c}{f}$$

analogue à la condition (VII.63) dans le cas de la rupture linéaire des chaînes.

Phénomènes limites (critiques) dans les réactions en chaîne ramifiées et ramifiées dégénérées

Dans les réactions en chaîne ramifiées, la variation de la concentration en radicaux libres n en fonction du rapport entre la vitesse de ramification fn et celle de rupture des chaînes gn peut être décrite à l'aide de deux lois différentes. Pour $f < g$ ($\varphi = f - g < 0$), en vertu de (VII.47), la concentration stationnaire des radicaux libres

s'établit et la réaction se déroule avec une vitesse constante qui, dans certains cas, s'avère incommensurablement petite. Pour $f > g$ ($\varphi > 0$), en vertu de (VII.48), les radicaux libres s'accumulent suivant la loi exponentielle, la vitesse de la réaction s'accélère également de façon exponentielle et l'inflammation en chaîne du mélange réactionnel se produit.

Le passage de la condition $f < g$ à celle $f > g$ peut avoir lieu dans le cas de la variation insensible de l'un des paramètres déterminant les vitesses de rupture ou de ramification des chaînes: pression, température, composition du mélange réactionnel, dimension du vase réactionnel, etc. Dans ce cas une faible variation de ce paramètre conduit au passage d'un processus quasi stationnaire lent à un processus explosif rapide ou *vice versa*. Les phénomènes qui consistent en ce qu'il se produit une modification prononcée de la cinétique de la réaction pour une variation négligeable des conditions de sa réalisation ont reçu le nom, dans la cinétique chimique, de *phénomènes limites* ou *critiques*.

Les phénomènes critiques représentent la particularité caractéristique des réactions en chaîne ramifiées. La découverte de ces phénomènes lors de l'oxydation du phosphore a conduit Séménov, à l'époque, à créer une théorie des réactions en chaîne ramifiées.

Sur l'exemple de l'oxydation de l'hydrogène, on peut considérer avec plus de détails les conditions d'inflammation dans les réactions en chaîne ramifiées.

On peut écrire la condition d'inflammation sous la forme:

$$k_5 [O_2] [M] - 2k_2 [O_2] + k_4 < 0 \qquad \text{(VII.66)}$$

Si l'on désigne par γ la portion d'oxygène dans le mélange compte tenu de ce que le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la pression $D = D_0/p$, et que l'on mette en jeu la formule (VII.13) pour la constante de vitesse de rupture des chaînes sur la paroi, la condition d'inflammation pour l'oxydation de l'hydrogène dans un récipient cylindrique sera de la forme:

$$k_5 \gamma p^2 - 2k_2 \gamma p + \frac{1}{\frac{2\rho}{\varepsilon \bar{u}} + \frac{\rho^2 p}{8D_0}} < 0$$

Cette condition dans la zone cinétique est réduite à l'inégalité

$$k_5 \gamma p^2 - 2k_2 \gamma p + \frac{\varepsilon \bar{u}}{2\rho} < 0$$

et dans la zone diffuse à l'inégalité

$$k_5 \gamma p^3 - 2k_2 \gamma p^2 + \frac{8D_0}{\rho^2} < 0$$

On voit aisément que tant sous p suffisamment hauts que sous p suffisamment bas, l'inégalité n'est pas remplie et, par conséquent, l'inflammation en chaîne est impossible.

L'inflammation en chaîne, en général, soit ne se réalise pas à une température, une composition du mélange et des dimensions du vase réactionnel données, soit a lieu dans un intervalle de pressions limité. Ainsi, si l'inflammation en chaîne est possible, il existe deux limites d'inflammation — inférieure et supérieure.

L'existence de la *limite inférieure d'inflammation* est liée à ce que la vitesse de ramification est proportionnelle à la pression et donc baisse avec diminution de pression, tandis que la vitesse de rupture des chaînes sur la paroi n'obéit pas à la pression dans la zone cinétique et même s'accélère avec diminution de pression dans la zone diffuse. C'est pourquoi dans le cas de pressions suffisamment faibles, la vitesse de rupture des chaînes sur la paroi s'avère inévitablement supérieure à celle de ramification des chaînes, et la réaction d'oxydation passera en régime quasi stationnaire.

L'existence de la *limite supérieure d'inflammation* est liée à ce que dans le cas de pressions suffisamment élevées, la rupture des chaînes dans le volume dont la vitesse est proportionnelle au carré de la pression commence à prédominer sur la ramification dont la vitesse est proportionnelle au premier degré de pression.

La présence de deux limites d'inflammation — inférieure et supérieure — est caractéristique de plusieurs réactions en chaîne ramifiées connues actuellement.

Dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène lorsque les pressions ne sont pas trop élevées, les limites d'inflammation sont définies par

$$k_5\gamma p^2-2k_2\gamma p+\frac{\varepsilon\bar{u}}{2\rho}=0 \qquad \text{(VII.67)}$$

si la rupture des chaînes sur la paroi se fait dans la zone cinétique, ou par

$$k_5\gamma p^3-2k_2\gamma p^2+\frac{8D_0}{\rho^2}=0 \qquad \text{(VII.68)}$$

si la rupture des chaînes sur la paroi s'effectue dans la zone diffuse.

Si (VII.67) ou (VII.68) ont deux racines p_1 et p_2, ceci signifie qu'à une certaine valeur de p située entre p_1 et p_2, le trinôme $f(p)$ qui figure dans le premier membre possède un minimum. Le point du minimum peut être trouvé à partir de la condition

$$\frac{d}{dp}f(p)=0$$

Pour la zone cinétique on obtient:

$$p_{\min}=\frac{k_2}{k_5} \qquad \text{(VII.69)}$$

et pour la zone diffuse:

$$p_{\min}=\frac{4k_2}{3k_5} \qquad \text{(VII.70)}$$

S'il existe un domaine quelconque de valeurs de p dans lequel $f(p) < 0$ (c.-à-d. s'il existe des limites d'inflammation), dans tous les cas $f(p_{min}) < 0$. Ainsi, en substituant (VII.69) dans (VII.67) ou (VII.70) dans (VII.68), on peut obtenir les conditions d'existence des limites d'inflammation lors de la rupture des chaînes sur la paroi dans la zone cinétique:

$$\frac{\varepsilon \bar{u} k_5}{2\rho\gamma k_2^2} < 1 \qquad \text{(VII.71)}$$

et dans la zone diffuse:

$$\frac{27 D_0 k_5^2}{4\rho^2\gamma k_2^3} < 1 \qquad \text{(VII.72)}$$

Parmi les valeurs qui déterminent les conditions d'existence de l'inflammation, c'est la constante de vitesse de ramification k_2 qui varie le plus sensiblement avec la température, étant donné que l'énergie d'activation de la ramification est égale à 15 kcal/mole. C'est pourquoi les expressions figurant dans le premier membre des inégalités (VII.71) et (VII.72) diminuent avec l'accroissement de température. Donc, à une température suffisamment faible elles se trouvent supérieures à l'unité et l'inflammation en chaîne du mélange d'une composition donnée s'avère alors irréalisable. C'est seulement à partir de la température à laquelle

$$\frac{\varepsilon \bar{u} k_5}{2\rho\gamma k_2^2} = 1 \qquad \text{(VII.73)}$$

ou

$$\frac{27 D_0 k_5^2}{4\rho^2\gamma k_2^3} = 1 \qquad \text{(VII.74)}$$

que l'inflammation devient possible.

Pour γ, ρ, ε imposés les équations (VII.67) et (VII.68) donnent les limites d'inflammation en fonction de la température. La courbe, représentant graphiquement cette dépendance en coordonnées T, p, limite le domaine de valeurs de p et T auxquelles l'inflammation en chaîne se produit. Ce domaine grâce à son aspect a reçu le nom de « presqu'île » d'inflammation et son point gauche extrême déterminé à partir de (VII.73) ou de (VII.74) est appelé « cap de presqu'île » d'inflammation. A titre d'exemple illustratif, la figure 95 représente une « presqu'île » d'inflammation du mélange $H_2 + O_2$.

Dans le cas de températures considérablement supérieures à la température correspondant au « cap de presqu'île » d'inflammation, la distance entre la limite supérieure et la limite inférieure est grande, on peut conclure qu'à la limite inférieure, c'est la vitesse de rupture des chaînes dans le volume qui est infinitésimale et à la limite supérieure, c'est celle sur la paroi qui est infiniment faible.

Ceci aboutit dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène aux expressions simples suivantes pour la limite inférieure :

a) dans la zone cinétique

$$p_1 = \frac{\varepsilon \bar{u}}{4k_2\rho\gamma} \qquad \text{(VII.75)}$$

b) dans la zone diffuse

$$p_1 = \frac{2}{\rho}\sqrt{\frac{D_0}{k_2\gamma}} \qquad \text{(VII.76)}$$

et pour la limite supérieure

$$p_2 = \frac{2k_2}{k_5} \qquad \text{(VII.77)}$$

En exprimant la pression totale à la limite inférieure par l'intermédiaire de la concentration en oxygène dans le mélange $[O_2]_1 = \gamma p_1$, on peut écrire (VII.76) sous la forme :

$$[O_2]_1 = \frac{2}{\rho}\sqrt{\frac{D_0}{k_2}}\sqrt{\gamma}$$

Il ressort de cette équation que dans le cas où la rupture des chaînes se produit dans la zone diffuse, la pression partielle de l'oxygène à la limite inférieure baisse avec la diminution de la portion

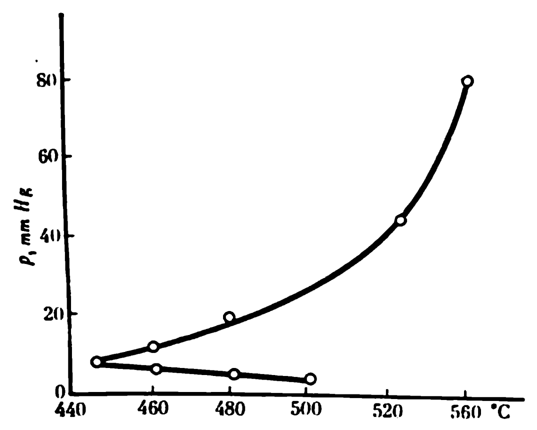


Fig. 95. « Presqu'île » d'inflammation du mélange hydrogène + oxygène (selon Kopp, Kovalski, Zagouline et Séménov)

d'oxygène dans le mélange. Dans ce cas l'addition du gaz inerte au mélange $H_2 + O_2$ diminuera la limite inférieure et conduira à ce que le mélange, étant en état initial hors de la « presqu'île » d'inflammation, sous la limite inférieure, se trouve à l'intérieur de la « presqu'île » et s'enflamme.

A partir de (VII.75) et (VII.76) il résulte également que la pression pour la limite inférieure d'inflammation est inversement proportionnelle aux dimensions du vase réactionnel (ρ, le rayon du vase).

Dépendance de la limite inférieure d'inflammation du mélange $2H_2+O_2$ à 585 °C vis-à-vis du diamètre du vase réactionnel

d (mm) . .	5,8	10,2	15,7	20,0	30,0
p_1 (mm Hg)	0,53	0,33	0,27	0,20	0,13
$p_1 d$	3,1	3,4	4,2	4,0	3,9

On voit à partir des données citées que le produit $p_1 d$ varie peu pour l'augmentation de 5 fois de d.

La pression à la limite supérieure d'inflammation, en vertu de (VII.77), n'est définie qu'à l'aide des constantes de vitesse de ramification et de rupture de la chaîne sur les molécules O_2 et n'obéit pas aux dimensions du vase réactionnel. La dépendance de la limite supérieure d'inflammation vis-à-vis de la composition du mélange (en particulier, vis-à-vis de la pression du gaz inerte) n'est déterminée que grâce à l'efficacité des molécules de gaz divers dans la réaction de rupture de la chaîne lors des collisions triples:

$$\dot{H}+O_2+M \longrightarrow \dot{H}O_2+M$$

L'apparition de « presqu'îles» d'inflammation analogues à la «presqu'île» d'inflammation dans l'oxydation de H_2 a été observée également lors de l'oxydation du silane, CS_2, PH_3, etc. A titre d'exem-

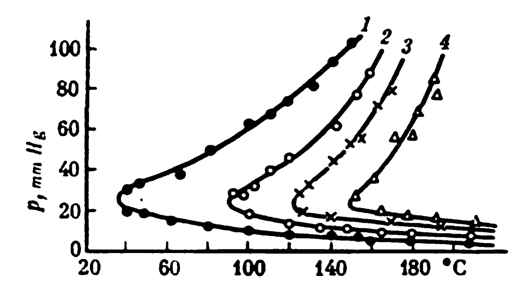


Fig. 96. Domaine d'inflammation du mélange SiH_4+O_2 pour des teneurs différentes en SiH_4 (selon Chautarovitch):
1 — 49 %; *2* — 39 %; *3* — 30 %; *4* — 14 %

ple illustratif, la figure 96 représente les domaines d'inflammation dans l'oxydation des mélanges SiH_4+O_2 pour une teneur différente en SiH_4. Les deux limites d'inflammation et la position du « cap» d'inflammation obéissent à la composition du mélange.

La condition d'inflammation (VII.66) pour la réaction H_2+O_2 n'inclut pas la vitesse de naissance des chaînes. En approximation considérée, la vitesse de naissance des chaînes ne doit pas influer sur la position du domaine d'inflammation. Il est aisé de voir que la théorie énoncée conduit à cette conclusion du fait que les proces-

sus de rupture et de ramification des chaînes sont supposés linéaires par rapport à la concentration en radicaux libres et qu'on ne tient pas compte des processus quadratiques suivant la concentration en radicaux libres, c.-à-d. des processus d'interaction des radicaux libres (autrement dit des chaînes). On suppose que chaque chaîne se développe indépendamment des autres et, par conséquent, ce n'est qu'à l'aide d'une relation entre les constantes de vitesse de différents stades du processus en chaîne, et non pas à l'aide d'un nombre de chaînes, que l'on détermine si une telle chaîne est finie ou infinie, comme dans le cas d'un processus non stationnaire auto-accéléré.

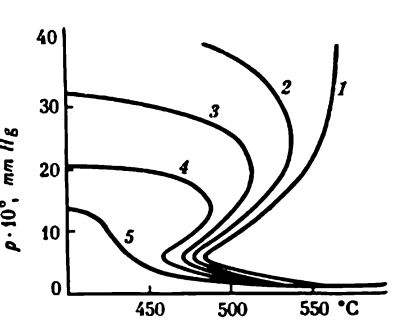


Fig. 97. Extension du domaine d'inflammation du mélange $2H_2 + O_2$ sous l'influence d'une décharge électrique de différentes intensités (selon Gortchakov et Lavrov):

1 — domaine d'inflammation spontanée; *2-5* — domaines d'inflammation pour différentes puissances de la décharge qui vont croissant

Toutefois l'expérience montre que dans le cas de l'accroissement de la vitesse de naissance il se produit parfois un élargissement du domaine d'inflammation. A titre d'exemple, la figure 97 représente un élargissement du domaine d'inflammation du mélange $2H_2 + O_2$ dû à la décharge électrique d'intensité diverse. La décharge, étant une source puissante d'atomes et de radicaux libres, fait s'accélérer considérablement la vitesse de naissance des chaînes. Dans ce cas le domaine d'inflammation est sensiblement élargi.

Ainsi, dans le cas de vitesses de naissance très élevées, la condition d'inflammation (VII.66) cesse d'être valable et en déduisant la condition d'inflammation, il y a lieu de tenir compte de l'interaction des chaînes.

Ce sont les données sur la propagation d'une flamme froide dans les mélanges sulfure de carbone + air, pauvres en sulfure de carbone, qui conduisent à la conclusion sur l'existence de l'interaction des chaînes.

Dans la plupart des cas la propagation de la flamme est un processus thermique — la couche brûlante cède de la chaleur aux couches voisines froides et les chauffe jusqu'au point d'inflammation. Dans les mélanges sulfure de carbone + air l'inflammation s'avère possible pour les teneurs en CS_2 tellement basses (0,03 %) que même la combustion totale du mélange dans des conditions adiabatiques (en l'absence complète de l'extraction de chaleur) n'est pas susceptible d'augmenter sensiblement la température du mélange. Ainsi, la propagation thermique de la flamme dans de tels mélanges n'est pas possible. Toutefois, l'expérience montre que si le mélange sulfure de carbone + air, se trouvant hors du domaine d'inflammation en

chaîne spontanée, est mis dans un tube long dont une extrémité est chauffée jusqu'au point d'inflammation en chaîne, la flamme se propagera dans le tube. La gamme de valeurs de p et T auxquelles la flamme est en état de se propager dans le mélange sulfure de carbone + air (domaine de propagation de la flamme), comme on voit sur la figure 98, est notablement plus large que le domaine d'inflammation spontanée de ce mélange.

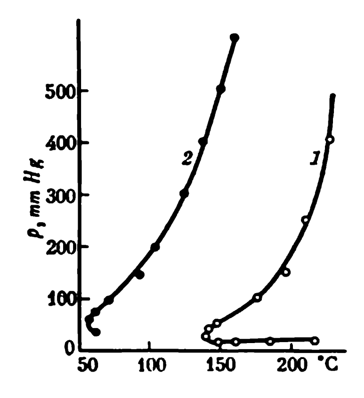


Fig. 98. Domaine d'inflammation (1) et domaine de propagation de la flamme (2) pour de l'air contenant 0,03 % de CS_2 (selon Voronkov et Séménov)

Etant donné que la propagation thermique de la flamme dans les conditions de ces expériences est exclue, il reste à supposer que l'inflammation soit due à la diffusion des radicaux libres à partir du domaine d'inflammation vers les couches voisines. Il est clair, cependant, que l'augmentation de la concentration en radicaux libres, c.-à-d. l'accélération de la vitesse de naissance dans le mélange, se trouvant hors du domaine d'inflammation spontanée, ne peut provoquer l'inflammation sans interaction des chaînes.

Dans les deux cas considérés le domaine d'inflammation est élargi du fait de l'accélération de la vitesse de naissance des chaînes. Ceci signifie que l'interaction des chaînes fait s'accélérer la ramification. Il convient alors de dire qu'une interaction positive des chaînes a lieu.

L'analyse mathématique du problème sur l'interaction positive des chaînes peut être effectuée dans le cas d'une réaction en chaîne ramifiée type ayant un seul centre actif. Dans le cas de l'interaction positive des chaînes il convient d'ajouter aux réactions de ramification linéaire et de rupture des chaînes celle de ramification quadratique des chaînes. L'équation différentielle pour l'accumulation de centres actifs est alors de la forme:

$$\frac{dn}{dt} = v_n + (f - g)\, n + bn^2 \qquad \text{(VII.78)}$$

où le terme bn^2 tient compte de la ramification quadratique.

L'inflammation en chaîne se produit dans le cas où la grandeur dn/dt, avec l'augmentation de n, ne s'annule pas, c.-à-d. si le trinôme qui figure dans le second membre de l'équation différentielle (VII.78) est positif pour toutes valeurs positives de n. Ceci est naturellement possible, si $f > g$, autrement dit s'il y a prédominance de la ramification linéaire sur la rupture linéaire des chaînes. Cependant, dans le cas où $f < g$ le mélange peut s'enflammer aux dépens de la ramification quadratique.

La condition d'inflammation peut être trouvée comme condition à laquelle le trinôme, même au point du minimum, est positif. Puisque le minimum dn/dt a lieu pour $n = (g - f)/2b$, on peut écrire cette condition sous la forme:

$$v_n + (f-g)\frac{g-f}{2b} + b\frac{(g-f)^2}{(2b)^2} > 0$$

ou

$$g < f + \sqrt{4bv_n}$$

Ainsi, sur le compte du terme $\sqrt{4bv_n}$ lorsque les valeurs de v_n sont suffisamment grandes, le mélange pour lequel $g > f$, c.-à-d. le mélange qui est situé, dans le cas de faibles vitesses de naissance, hors du domaine d'inflammation, peut se trouver à l'intérieur de ce domaine. Ceci signifie que le domaine est élargi par accélération de la vitesse de naissance des chaînes.

Les phénomènes limites peuvent être observés dans les réactions de ramification dégénérée des chaînes, car dans ce cas la réaction peut se dérouler tant en régime quasi stationnaire qu'en régime à auto-accélération initiale.

Etant donné que les régimes varient de façon plus brusque dans le cas de la rupture linéaire des chaînes quand l'auto-accélération est effectuée suivant la loi exponentielle, les phénomènes critiques beaucoup plus nets dans les réactions en chaîne ramifiées dégénérées sont à attendre soit en phase gazeuse lors de la rupture des chaînes sur la paroi, soit en phase liquide en présence d'inhibiteurs.

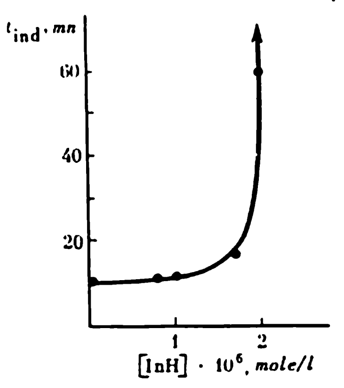


Fig. 99. Prolongement de la période d'induction en cas d'introduction de l'α-naphtol dans le n-décane soumis à l'oxydation opérée à 90 °C en présence d'acétate de cobalt ($3{,}24 \cdot 10^{-3}$ mole/l) au sein d'acide acétique glacial (selon Gagarina et Kornienko)

L'existence des conditions limites — diamètre critique du vase réactionnel et pression critique — a été observée lors de l'oxydation en phase gazeuse de l'arsine et d'une série d'hydrocarbures (CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, C_3H_6).

A titre d'exemple illustratif d'un phénomène critique en phase liquide dans les réactions ramifiées dégénérées, la figure 99 représente la dépendance d'une période d'induction de l'oxydation du n-décane catalysée par le sel de cobalt, dépendance calculée vis-à-vis de la concentration en inhibiteur, α-naphtol. On voit que pour la concentration en inhibiteur de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mole/l on observe une augmentation prononcée de la période d'induction, liée à la variation du régime de la réaction.

§ 4. Détermination des constantes de vitesse des stades élémentaires dans les réactions en chaîne

La détermination indépendante des constantes de vitesse de tous les stades élémentaires des réactions en chaîne est possible dans le cas de la description complète du système, c.-à-d. si toutes les concentrations indépendantes des corps initiaux et des produits de la réaction ainsi que les concentrations des centres actifs peuvent être mesurées.

Ainsi, on peut calculer la constante de vitesse de propagation de la chaîne dans l'oxydation, si la vitesse de disparition de l'hydrocarbure RH et la concentration stationnaire de $R\dot{O}_2$ sont connues:

$$v_{RH} = k_2 [RH] [R\dot{O}_2]$$

Cependant, en réalité, une telle situation se rencontre assez rarement, car dans la plupart des cas les méthodes existant actuellement ne permettent pas de mesurer les concentrations relativement faibles des particules actives dans la réaction.

Dans le cas de la description incomplète du système les constantes élémentaires de vitesse des stades distincts ne peuvent être déterminées qu'en utilisant les données obtenues dans les conditions non stationnaires. Si les conditions quasi stationnaires dans le système sont remplies, on ne peut trouver que les combinaisons de constantes à partir du schéma du processus suivant la cinétique de l'accumulation et de la disparition des produits de la réaction relativement stables.

Pour les réactions en chaîne se déroulant selon la loi cinétique des réactions des types simples, on peut définir l'ordre de la réaction et la constante effective de vitesse du processus en faisant appel aux données de la cinétique de la disparition des réactifs primaires et en utilisant les relations (VII.23)-(VII.26).

La relation (VII.26) représente une combinaison de constantes de vitesse du stade limiteur de propagation, de naissance et de rupture de la chaîne: $k = k_p k_n / k_r$ (pour la rupture linéaire de la chaîne) ou $k_p \sqrt{k_n} / k_r$ (pour la rupture quadratique de la chaîne).

Dans le cas où la rupture des chaînes dans la réaction en chaîne s'effectue avec participation non pas d'un mais plusieurs types de radicaux libres (comme dans le schéma p. 352), on peut déterminer ces combinaisons de constantes également à partir des données cinétiques. Ainsi, d'après (VII.32) à partir de la dépendance de v vis-à-vis des concentrations de O_2 et RH, on peut définir les rapports des constantes $k_2 \sqrt{k_n} / \sqrt{k_3}$, $\sqrt{k_1 k_2 k_n} / \sqrt{k_4}$ et $k_1 \sqrt{k_n} / \sqrt{k_5}$. La première et la dernière de ces relations caractérisent les réactions de propagation et de rupture des chaînes par des radicaux peroxydés et alcoyles respectivement, tandis que la deuxième, la réaction de recombinaison croisée des radicaux peroxydés et alcoyles.

Les rapports des constantes k_p/k_r et $k_p/\sqrt{k_r}$ peuvent être définis, si la réaction se fait en présence d'initiateur dont la constante de

vitesse de décomposition en radicaux libres est connue. Lors de l'étude des réactions en chaîne en phase liquide, en particulier de l'oxydation, il est commode d'utiliser comme initiateur le peroxyde de benzoyle $C_6H_5COOOOCC_6H_5$ [$k_n = 3 \cdot 10^{13} \exp(-29\,600/RT)$ s^{-1}] ou l'azoïzobutyronitrile $N{\equiv}C{-}C(CH_3)_2N{=}NC(CH_3)_2{-}C{\equiv}N$ [$k_n = 10^{15} \exp(-30\,800/RT)$ s^{-1}].

Dans ce cas $v_n = k_n[I]$, où I est l'initiateur. En déterminant la vitesse de la réaction pour v_n connue, on peut trouver k_p/k_r ou $k_p/\sqrt{k_r}$. Dans certains cas on peut mettre à profit également l'initiation photochimique, si le rendement quantique pour la formation des radicaux libres est connu.

A titre d'exemple, on peut considérer l'oxydation photochimique à l'oxygène moléculaire de l'éther dibenzylique $(C_6H_5CH_2)_2O$ en phase liquide. Cette réaction se déroule suivant le schéma:

$$RH + h\nu \xrightarrow{k_n} \dot{R} \text{ (naissance de la chaîne)}$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{R} + O_2 &\xrightarrow{k_1} R\dot{O}_2 \\ R\dot{O}_2 + RH &\xrightarrow{k_2} ROOH + \dot{R} \end{aligned}\right\} \text{(propagation de la chaîne)}$$

$$R\dot{O}_2 + R\dot{O}_2 \xrightarrow{k_r} \text{Produits de la réaction (rupture de la chaîne)}$$

L'équation cinétique de la réaction, en vertu de (VII.24) dans laquelle A_i = RH, $k_p = k_2$, est de la forme:

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{2k_r}} \sqrt{v_n}\,[RH]$$

Pour l'intensité de la lumière de 10^{-7} einstein·l^{-1}·s^{-1}, la vitesse de naissance des chaînes est $v_n = 9 \cdot 10^{-8}$ mole·l^{-1}·s^{-1} et celle de la réaction $v = 9{,}5 \times 10^{-6}$ mole·s^{-1}. La concentration de l'éther dibenzylique est égale à 5 mole/l.

D'où on obtient facilement:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_r}} = \frac{\sqrt{2} \cdot 9{,}5 \cdot 10^{-6}}{\sqrt{9 \cdot 10^{-8}} \cdot 5} = 8{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}.$$

A partir de ces données on peut définir la longueur de la chaîne qui dans le cas considéré est égale à

$$\nu = \frac{v}{v_n} = 105$$

Dans le cas général de la détermination des constantes de vitesse de tous les stades élémentaires du processus en chaîne, au moins certaines de ces constantes sont à définir indépendamment à l'aide des méthodes spéciales.

De telles méthodes sont applicables principalement aux réactions de formation des radicaux (naissance et ramification de la chaîne) et de rupture de la chaîne. On considérera ci-après les méthodes principales.

Détermination des constantes de vitesse de naissance et de ramification dégénérée de la chaîne

L'étude quantitative du mécanisme de naissance et de ramification dégénérée de la chaîne peut être effectuée à l'aide des mêmes méthodes.

Les méthodes principales utilisées pour l'étude des vitesses de formation des radicaux dans les processus de ramification dégénérée de la chaîne (principalement en phase liquide) impliquent l'introduction dans le système des inhibiteurs des réactions radicalaires suivie de variation de la vitesse de disparition de l'inhibiteur ou de la cinétique de la réaction inhibée.

Si l'inhibiteur n'intervient pas dans la réaction de propagation de la chaîne, la cinétique de sa disparition est décrite par l'équation

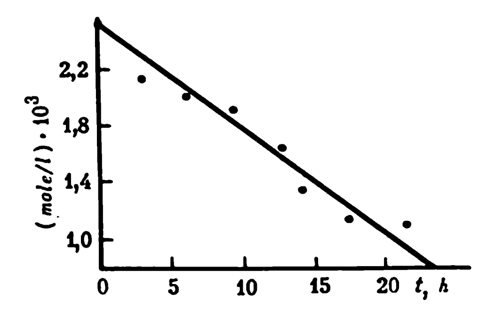


Fig. 100. Courbe cinétique traduisant la dépense de l'inhibiteur (α-naphtol) lors de l'oxydation du *n*-décane par l'oxygène à 150 °C (selon Maïzous et Yakovléva)

(VII.36) et la vitesse de naissance de la chaîne peut être mesurée immédiatement suivant la vitesse de disparition de l'inhibiteur. Si le mécanisme de formation des radicaux libres est connu, ceci permet de calculer aisément la constante de vitesse de naissance ou de ramification dégénérée de la chaîne dans le processus étudié.

A titre d'exemple illustratif la figure 100 représente la cinétique de la disparition du α-naphtol lors de l'oxydation à l'oxygène du *n*-décane à 150 °C. On voit dans le dessin que la disparition de l'inhibiteur se fait à une vitesse constante. A partir de l'inclinaison de la droite on détermine immédiatement la vitesse de disparition du α-naphtol et, par là même, la vitesse d'initiation égale à $2{,}05\cdot10^{-8}$ mole/l·s.

La vitesse d'initiation dans le système peut être définie, sans mesurer la vitesse de disparition de l'inhibiteur, suivant la valeur de la période d'induction de la réaction en chaîne en présence d'inhibiteur (si l'inhibiteur ne disparaît pas d'ailleurs dans les réactions secondaires), car en vertu de (VII.38),

$$v_i = \frac{[\mathrm{InH}]_0}{t_{\mathrm{ind}}}$$

La possibilité d'emploi d'une telle méthode peut être montrée sur l'exemple de la polymérisation du polystyrène à 60 °C en présence d'initiateur, l'azoïzobutyronitrile (A). Comme on voit de la figure 92, en présence d'inhibiteur, le benzoquinone (InH), la période d'induction de la polymérisation s'accroît de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, c.-à-d. que l'inhibiteur ne disparaît que dans la réaction radicalaire (l'équation VII.38 est remplie). Etant donné que la vitesse de décomposition de l'initiateur

$$v_{\text{déc}} = k_0 \, [A]_0$$

la constante de vitesse de décomposition est égale à

$$k_0 = \frac{[InH]_0}{[A]_0 t_{\text{ind}}}$$

Pour $[InH]_0/[A]_0 = 0{,}5$ et $t_{\text{ind}} = 10$ h la constante de vitesse de décomposition de l'initiateur est égale à $k_0 = 0{,}5 : (10 \cdot 3600) = 1{,}4 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$. On obtient la même valeur de k_0 à partir des valeurs de t_{ind} pour les autres relations des concentrations en inhibiteur et en initiateur.

En mesurant la vitesse de ramification dégénérée de la chaîne, on ne met en jeu pratiquement que la première des méthodes (mesure de la vitesse de disparition de l'inhibiteur, formule VII.36). La constante de vitesse de ramification dégénérée peut d'ailleurs être déterminée suivant la vitesse de ramification en fonction de la concentration du produit intervenant dans la ramification de la chaîne.

A titre d'exemple illustratif, la figure 101 représente la dépendance de la vitesse de disparition de l'inhibiteur (vitesse de formation des radicaux libres) vis-à-vis de la concentration de l'hydroperoxyde lors de l'oxydation du n-décane à 130 °C. La vitesse d'initiation est proportionnelle à la concentration de l'hydroperoxyde de n-décyle, c.-à-d. que la ramification dégénérée est une réaction du premier ordre suivant la concentration en hydroperoxyde. C'est plutôt la réaction (VII.53) ou bien (VII.55). A partir de l'inclinaison de la droite on détermine aisément la constante de vitesse de ramification dégénérée égale alors à $1{,}9 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$.

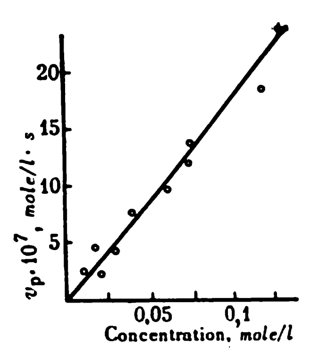


Fig. 101. Dépendance de la vitesse de ramification vis-à-vis de la concentration en hydroxyperoxyde pour l'oxydation du n-décane en phase liquide à 130 °C (selon Knorre, Maïzous et Emanuel)

Pour déterminer v_n d'après (VII.23)-(VII.26), il n'est pas nécessaire de définir séparément k_p et k_r, il suffit de connaître seulement la combinaison de ces constantes. On peut obtenir cette combinai-

son lors des expériences indépendantes en effectuant la réaction en présence d'initiateur dont la vitesse de décomposition en radicaux est suffisamment grande.

Lors de l'oxydation du méthyl-1-cyclohexène à 55 °C et [ROOH] = 2,5 × × 10^{-3} mole/l. la vitesse d'oxydation est de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-6}$ mole/l·s. A cette température la valeur de $k_2/\sqrt{2k_r}$ calculée suivant la vitesse d'oxydation du méthyl-1-cyclohexène en présence du peroxyde de benzoyle est égale à 6,5 × × 10^{-3} $mole^{-1/2} \cdot l^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$. La concentration en méthyl-1-cyclohexène vaut 10 mole/l. Etant donné que dans ce processus $v_0 = k_0$ [ROOH], la constante de vitesse de ramification dégénérée des chaînes est égale à

$$k_0 = \frac{2k_r v^2}{k_2^2 [RH]^2 [ROOH]} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-6})^2}{(6,5)^2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 1,35 \cdot 10^{-7} \ s^{-1}$$

Détermination de la constante de vitesse de ramification des chaînes

La constante de vitesse de ramification des chaînes peut être définie à partir des données de la cinétique de la réaction se déroulant en régime non stationnaire au-dessus de la limite inférieure, quand la rupture des chaînes s'effectue sur la paroi et la relation (VII.52) est valable.

Une telle détermination a été faite pour l'oxydation de l'hydrogène. La relation (VII.52) pour cette réaction s'écrit sous la forme:

$$-v_{O_2} = 2k_2[O_2]([O_2]_0 - [O_2]) + k_4 [O_2] \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \qquad (VII.79)$$

Du fait que la réaction se déroule rapidement, il s'est avéré plus commode de calculer non pas la vitesse de la réaction en fonction de la concentration courante en oxygène mais la relation analogue pour Δp, grandeur caractérisant la diminution de pression au cours de la réaction. Cette grandeur est égale (ici et ci-dessous les concentrations sont exprimées en unités de pression) à

$$\Delta p = [O_2] - [O_2]_0 + [H_2] - [H_2]_0 + [\dot{H}] + [H_2O]$$

et, étant donné que

$$[H_2]_0 - [H_2] = \frac{[\dot{H}]}{2} + [H_2O]$$

elle est liée à la concentration en oxygène par la relation

$$\Delta p = [O_2] - [O_2]_0 + \frac{[\dot{H}]}{2} \qquad (VII.80)$$

La différentiation de cette dernière conduit à l'expression

$$\frac{d\Delta p}{dt} = v_{O_2} + \frac{1}{2} v_H \qquad (VII.81)$$

de laquelle on peut exclure v_{O_2} et v_H en les exprimant par $[O_2]$ à l'aide de (VII.79), (VII.80) et des équations cinétiques pour O_2 et H:

$$-v_{O_2} = k_2 [O_2] [\dot{H}] \qquad (VII.82)$$

$$v_H = 2k_2 [O_2] [\dot{H}] - k_4 [\dot{H}] \qquad (VII.83)$$

La substitution de (VII.82) et (VII.83) dans (VII.81) conduit à l'expression

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{k_4}{2} [\dot{H}] \qquad (VII.84)$$

L'égalisation des seconds membres de (VII.79) et (VII.82) et la réduction de $k_2 [O_2]$ donnent:

$$[\dot{H}] = 2 ([O_2]_0 - [O_2]) + \frac{k_4}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \qquad (VII.85)$$

La substitution de (VII.84) dans la dernière relation permet de relier $[O_2]$ à Δp:

$$2\Delta p = \frac{k_4}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0}$$

ou

$$[O_2] = [O_2]_0 e^{\frac{2k_2\Delta p}{k_4}}$$

Puisque (VII.85) permet d'exprimer $[\dot{H}]$ par $[O_2]$, on peut exprimer définitivement $[\dot{H}]$ par Δp et, après l'avoir substitué dans (VII.84), on déduit une relation liant Δp et sa dérivée par rapport au temps:

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = k_4 [\Delta p + [O_2]_0 (1 - e^{\frac{2k_2\Delta p}{k_4}})] \qquad (VII.86)$$

Du fait que (VII.86) est transcendante suivant les paramètres k_2 et k_4 cherchés, il est commode de remplacer le rapport k_2/k_4 par une valeur de la limite inférieure p_1 que l'on détermine aisément par voie expérimentale. A la limite inférieure

$$2k_2 [O_2] = k_4$$

ou

$$2k_2 p_1 \gamma = k_4$$

où γ est la fraction molaire d'oxygène dans le mélange. Donc, compte tenu de $[O_2]_0 = p_0\gamma$, on peut écrire (VII.86) sous la forme:

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = 2k_2 p_1 p_0 \gamma^2 \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0\gamma} - e^{\frac{\Delta p}{p_1\gamma}}\right)$$

Lors de l'oxydation de l'hydrogène dans le mélange stœchiométrique avec l'oxygène ($\gamma = 1/3$) à 522 °C et $p_0 = 0,63$ mm Hg, la limite inférieure d'inflammation est égale à 0,12 mm Hg. La figure 102 représente une courbe cinétique

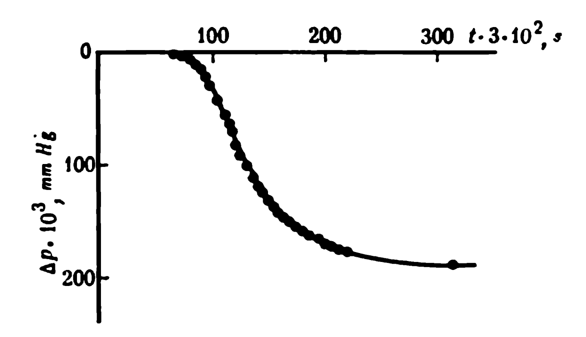


Fig. 102. Courbe cinétique traduisant la variation de pression lors de l'oxydation du mélange $2H_2 + O_2$ sous une pression initiale de 0,63 mm Hg et à une température de 522 °C (selon Karmilova, Nalbandian et Séménov)

de variation de la pression lors de l'oxydation du mélange stœchiométrique $2H_2 + O_2$ à 522 °C et sous une pression initiale de 0,63 mm Hg.

La valeur de k_2 peut être calculée suivant cette courbe à l'aide de la formule

$$k_2 = \frac{-\frac{9}{2}\frac{d\Delta p}{dt}}{p_1 p_0 \left(1 - e^{3\Delta p/p_1} + 3\frac{\Delta p}{p_0}\right)} = \frac{-59,5\frac{d\Delta p}{dt}}{1 - 10^{10,9\Delta p} + 4,76\Delta p}$$

Les résultats du calcul pour plusieurs points de la courbe cinétique font l'objet du *Tableau 31.*

Tableau 31

Calcul de la constante de vitesse de la réaction

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{\underset{\bullet}{O}}$$

suivant la courbe cinétique (fig. 102)

Δp (mm Hg)	$\frac{d\Delta p}{dt}$ (mm Hg/s)	k_2 (mm $Hg^{-1} \cdot s^{-1}$)
0,0345	0,62	89
0,069	0,71	86
0,103	0,52	72
0,172	0,35	67
	Moyenne : 78 ou $6,45 \cdot 10^{-15}$ cm³/molécules·s	

Détermination de la constante de vitesse de rupture de la chaîne

La constante de vitesse de rupture de la chaîne ne peut être déterminée à partir des données de la cinétique de la réaction en chaîne non ramifiée en régime quasi stationnaire qu'à condition que la concentration quasi stationnaire en radicaux libres soit mesurée. Dans certains cas on réussit à obtenir de telles données par une méthode de R.P.E. Si la concentration quasi stationnaire en radicaux libres n est mesurée et que la vitesse de naissance des chaînes v_n soit déterminée, dans le cas de la rupture linéaire des chaînes

$$k_r = \frac{v_n}{n}$$

et dans le cas de la rupture quadratique des chaînes

$$k_r = \frac{v_n}{2n^2}$$

Cependant, la sensibilité des spectromètres R.P.E. atteinte actuellement n'est pas encore suffisante afin de déterminer la concentration en radicaux libres pour la plupart des réactions en chaîne non ramifiées. De ce fait, on met en jeu des méthodes cinétiques spéciales permettant, à l'aide de certains procédés, d'étudier la réaction dans les conditions non stationnaires, quand pour les centres actifs $v_n^{(i)} - v_r^{(i)} \neq 0$, ce qui permet dans certains cas de calculer la constante de vitesse de rupture de la chaîne sans qu'il soit nécessaire de recourir aux mesures directes des concentrations en radicaux libres.

Parmi les méthodes permettant d'étudier la cinétique des réactions en chaîne en régime non stationnaire, il y a lieu d'examiner la *méthode du posteffet photochimique.*

La méthode consiste dans le fait qu'à l'arrêt instantané de l'initiation la vitesse de la réaction en chaîne diminue progressivement, et non pas de façon brusque, jusqu'à la vitesse de la réaction en chaîne non initiée, aux dépens des réactions entre les radicaux libres accumulés au cours de l'initiation. De plus, pendant un certain temps la réaction se propage en régime non stationnaire. On peut mesurer la constante de vitesse de rupture des chaînes suivant la concentration des produits formés pendant un temps d'établissement d'un nouveau régime stationnaire.

Cependant, la sensibilité des méthodes actuelles de détermination des concentrations en produits de la réaction ne permet pas de mettre en jeu très souvent cette méthode (il faut alors définir la concentration en produits formés pendant la période non stationnaire comme une petite différence des valeurs importantes).

On peut calculer les constantes de vitesse de rupture des chaînes avec une précision beaucoup plus grande, si au cours de la période de propagation non stationnaire de la réaction, on veille à la variation d'une propriété quelconque du système, caractérisant la concentra-

tion en radicaux libres, par exemple à la variation de la chimioluminescence qui apparaît lors de la recombinaison des radicaux libres.

L'intensité de chimioluminescence dans ce cas est proportionnelle à la vitesse de recombinaison des radicaux libres:

$$I = 2ak_r[\dot{R}]^2 \qquad \text{(VII.87)}$$

où a est le facteur de proportionnalité.

Après l'absence instantanée de lumière la concentration en radicaux libres baisse en vertu de l'équation

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 2k_r[\dot{R}]^2 \qquad \text{(VII.88)}$$

En supposant que la vitesse d'initiation photochimique des chaînes soit égale à $v_{i,écl}$ et après l'absence de lumière, à $v_{i,obs} = 0$ et, par conséquent, $[\dot{R}]_{obs} = 0$, et en intégrant (VII.88) pour les conditions initiales $[\dot{R}] = [\dot{R}]_0$ à $t = 0$, on peut obtenir:

$$\frac{1}{[\dot{R}]} - \frac{1}{[\dot{R}]_0} = 2k_r t \qquad \text{(VII.89)}$$

En utilisant la relation (VII.87) et compte tenu de ce que la concentration stationnaire $[\dot{R}]$ au moment de l'arrêt de l'initiation photochimique

$$[\dot{R}]_0 = \sqrt{v_{i,\,écl}/2k_r}$$

on peut mettre (VII.89) sous la forme:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} - 1 = \sqrt{2v_{i,\,écl}k_r}\,t$$

En vertu de cette expression, en partant de la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite (tg α) en coordonnées ($\sqrt{I_0/I} - 1$), t pour $v_{i,écl}$ connue, on peut déterminer:

$$k_r = \frac{\left(\sqrt{\frac{I_0}{I}} - 1\right)^2}{2t^2 v_{i,\,écl}} = \frac{(\text{tg}\,\alpha)^2}{2v_{i,\,écl}} \qquad \text{(VII.90)}$$

La figure 103 représente une courbe cinétique d'abaissement d'intensité de la chimioluminescence dans l'oxydation du cumène à 20 °C après l'absence de lumière et la figure 104, l'anamorphose de cette courbe en coordonnées ($\sqrt{I_0/I} - 1$), t. La tangente de l'angle d'inclinaison de la droite tg $\alpha = 4{,}4 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}. La vitesse d'initiation photochimique des chaînes dans ces expériences est égale à $5 \cdot 10^{-8}$ mole/l·s. En vertu de (VII.90), la constante de vitesse de recombinaison des radicaux peroxydés de cumène à 20 °C est égale à

$$k_r = \frac{(4{,}4 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} = 1{,}9 \cdot 10^4 \text{ l/mole·s}$$

On peut mettre en jeu la méthode du posteffet photochimique pour tout type de la rupture des chaînes (rupture linéaire et quadratique).

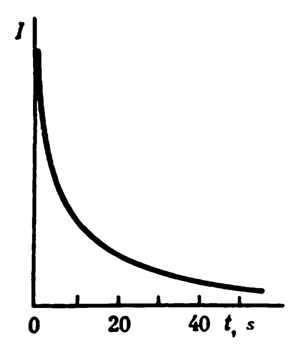


Fig. 103. Courbe cinétique de la chimioluminescence lors de l'oxydation du cumène, après l'arrêt de l'exposition à la lumière, à 20 °C (selon Vitchoutinski)

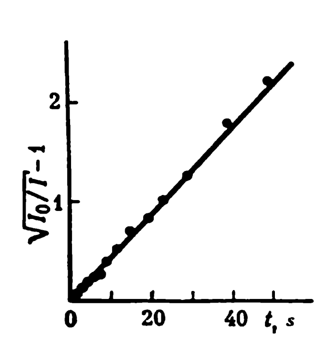


Fig. 104. Anamorphose de la courbe cinétique de la figure 103

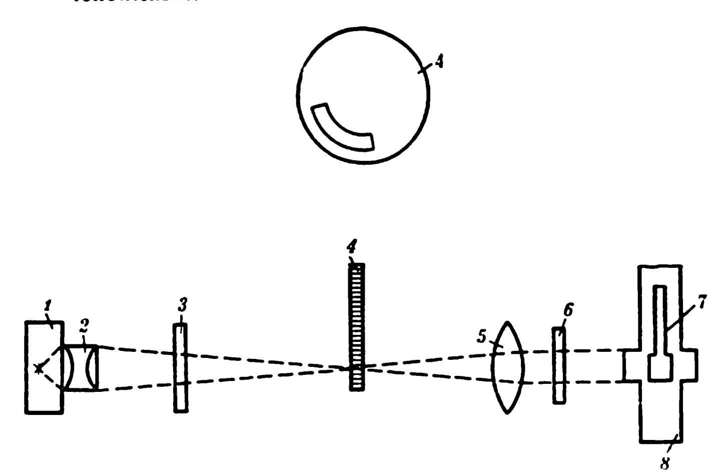


Fig. 105. Schéma de l'installation servant à déterminer les constantes de vitesse pour la recombinaison des radicaux libres par la méthode d'éclairage discontinue:

1 — source de lumière; 2 — condenseur; 3 — filtre calorifuge; 4 — disque rotatif à secteur découpé; 5 — lentille; 6 — photofiltre; 7 — vase réactionnel; 8 — thermostat

Une autre méthode permettant d'effectuer la réaction en régime non stationnaire est la *méthode d'éclairage discontinu.*

La méthode consiste à réaliser la réaction en chaîne à l'initiation photochimique, les périodes d'éclairage du mélange réactionnel et les périodes d'obscurité alternant régulièrement. On peut l'atteindre en plaçant entre la source lumineuse et le vase réactionnel

un disque doté d'encoches au long de ses secteurs (fig. 105). Lors de la rotation du disque, l'éclairage et l'obscurcissement du vase réactionnel alternent, le temps d'éclairage unique obéit aux dimensions de l'encoche et à la vitesse de rotation du disque et peut varier tant du fait du changement de vitesse de rotation du disque que du fait de l'emploi de plusieurs disques ayant des encoches de dimensions différentes. Il importe d'ailleurs que dans la période d'obscurcissement la vitesse d'initiation photochimique des chaînes soit nulle et dans cette période n'intervienne que la recombinaison des radicaux libres, c.-à-d. que la réaction se déroule dans les conditions non stationnaires.

Le rapport de la période d'obscurcissement à la période d'éclairage p est pris habituellement pour constante dans toute la série de mesures. Une telle variante de la méthode d'éclairage discontinu est appelée *méthode du secteur tournant*.

Si l'on admet que la concentration en radicaux libres $[\dot{R}]$ dans la réaction de propagation de la chaîne ne varie pas, dans la période d'éclairage l'équation différentielle pour la concentration en radicaux libres sera alors de la forme:

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = v_0 - 2k_n [\dot{R}]^2 \qquad \text{(VII.91)}$$

et dans la période d'obscurcissement

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = -2k_r [\dot{R}]^2 \qquad \text{(VII.92)}$$

Pour les calculs ultérieurs il est commode d'introduire les variables sans dimension:

$$\xi = \frac{[\dot{R}]}{\sqrt{v_0/2k_r}} \quad \text{et} \quad \tau = \sqrt{2v_n k_r}\, t$$

ainsi que de désigner par t_1 la durée de la période d'éclairage et par pt_1, la durée de la période d'obscurcissement. Alors,

$$\tau_1 = \sqrt{2v_n k_r} t_1$$

Les équations différentielles (VII.91) et (VII.92) dans la période d'éclairage sont d'ailleurs de la forme:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = 1 - \xi^2 \qquad \text{(VII.93)}$$

et dans la période d'obscurcissement

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\xi^2 \qquad \text{(VII.94)}$$

Si au début de l'i-ième période d'éclairage $\xi = \xi_2^{(i-1)}$ et à la fin de l'i-ième période d'éclairage $\xi = \xi_1^{(i)}$, il est aisé de voir que

$$\xi_1^{(i)} = \text{th}\,(\tau_1 + \text{arc th}\,\xi_2^{(i-1)}) \qquad \text{(VII.95)}$$

$$\xi_2^{(i)} = \frac{1}{\frac{1}{\xi_1^{(i)}} + p\tau_1} \qquad \text{(VII.96)}$$

Il résulte à partir des relations (VII.95) et (VII.96) que plus $\xi_2^{(i-1)}$ est grand, plus important est $\xi_1^{(i)}$ et que plus $\xi_1^{(i)}$ est grand, plus important est $\xi_2^{(i)}$. Dans la première période $\xi_2^{(0)} = 0$, et

$$\xi_2^{(1)} = 1 \Big/ \left(p\tau_1 + \frac{1}{\text{th}\,\tau_1}\right) > \xi_2^{(0)}$$

donc

$$\xi_1^{(2)} > \xi_1^{(1)}$$

d'où $\xi_2^{(2)} > \xi_2^{(1)}$, etc. Ainsi, les valeurs de $\xi_1^{(i)}$ et de $\xi_2^{(i)}$ augmentent avec l'accroissement de i. Il est clair d'autre part qu'elles ne peuvent s'accroître indéfiniment, car dans tout cas $\xi_1^{(i)} < 1$ et $\xi_2^{(i)} < \xi_1^{(i)}$.

Comme toute suite croissante limitée d'en haut, les suites des valeurs de $\xi_1^{(i)}$ et de $\xi_2^{(i)}$ ont une limite. Ainsi, à partir d'une certaine période les valeurs de $\xi_1^{(i)}$ et de $\xi_2^{(i)}$ cessent pratiquement de varier. Ceci signifie qu'il s'établit un tel régime auquel le nombre de radicaux libres formés durant la période d'éclairage est équivalent à celui de radicaux libres disparus durant la période d'obscurcissement. On supposera dans la suite que c'est en ce régime de la réaction qu'on effectue des mesures, les valeurs limites de $\xi_1^{(i)}$ et de $\xi_2^{(i)}$ étant désignées par ξ_1 et ξ_2.

Il ressort des équations différentielles (VII.93) et (VII.94) que dans la période d'éclairage

$$\xi_{\text{écl}} = \text{th}\,(\tau + \text{arc th}\,\xi_2)$$

et dans la période d'obscurcissement

$$\xi_{\text{obs}} = \frac{1}{\frac{1}{\xi_1} + \tau - \tau_1}$$

où τ est le temps dès le début de la période d'éclairage.

Puisque à la fin de la période d'éclairage $\tau = \tau_1$, $\xi_{\text{écl}} = \xi_1$ et à la fin de la période d'obscurcissement $\tau = (1 + p)\,\tau_1$, $\xi_{\text{obs}} = \xi_2$, alors pour déterminer ξ_1 et ξ_2, on peut écrire deux équations suivantes:

$$\xi_1 = \text{th}\,(\tau_1 + \text{arc th}\,\xi_2) = \frac{\text{th}\,\tau_1 + \xi_2}{1 + \xi_2\,\text{th}\,\tau_1}$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\frac{1}{\xi_1} + p\tau_1}$$

Ces relations peuvent être écrites comme suit:

$$\xi_1 - \xi_2 = \text{th}\ \tau_1 - (\text{th}\ \tau_1)\ \xi_1\xi_2$$

$$\xi_1 - \xi_2 = \xi_1\xi_2 p\tau_1$$

d'où

$$\xi_1\xi_2 = \frac{\text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1}$$

$$\xi_1 - \xi_2 = \frac{p\tau_1\ \text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1}$$

Ainsi, ξ_1 et $-\xi_2$ sont trouvés comme des racines de l'équation du second degré:

$$\xi^2 - \frac{p\tau_1\ \text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1}\xi - \frac{\text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1} = 0$$

Donc

$$\xi_1 = \frac{1}{2}\frac{p\tau_1\ \text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1}\left[1 + \left(1 + \frac{4}{p^2\tau_1^2} + \frac{4}{p\tau_1 + \text{th}\ \tau_1}\right)^{1/2}\right] \quad \text{(VII.97)}$$

$$\xi_2 = \frac{1}{2}\frac{p\tau_1\ \text{th}\ \tau_1}{\text{th}\ \tau_1 + p\tau_1}\left[-1 + \left(1 + \frac{4}{p^2\tau_1^2} + \frac{4}{p\tau_1 + \text{th}\ \tau_1}\right)^{1/2}\right] \quad \text{(VII.98)}$$

Les valeurs moyennes de $\xi_{écl}$ et ξ_{obs} pour la période d'éclairage et la période d'obscurcissement sont égales à

$$\bar{\xi}_{écl} = \frac{1}{\tau_1}\int_0^{\tau_1}\xi_{écl}\, d\tau = \frac{1}{\tau_1}\ln\frac{\text{ch}\,(\tau_1 + \text{arc th}\ \xi_2)}{\text{ch arc th}\ \xi_2} =$$

$$= \frac{1}{\tau_1}\ln\frac{\text{ch arc th}\ \xi_1}{\text{ch arc th}\ \xi_2} = \frac{1}{2\tau_1}\ln\frac{1-\xi_2^2}{1-\xi_1^2}$$

$$\bar{\xi}_{obs} = \frac{1}{p\tau_1}\int_{\tau_1}^{(1+p)\tau_1}\xi_1\, d\tau = \frac{1}{p\tau_1}\ln\frac{p\tau_1 + \frac{1}{\xi_1}}{\frac{1}{\xi_1}} = \frac{1}{p\tau_1}\ln\frac{\xi_1}{\xi_2}$$

La valeur moyenne de ξ tout au cours du processus est égale à

$$\bar{\xi} = \frac{\bar{\xi}_{écl}\tau_1 + \bar{\xi}_{obs}p\tau_1}{(1+p)\,\tau_1} = \frac{1}{2(1+p)\,\tau_1}\left[\ln\frac{1-\xi_2^2}{1-\xi_1^2} + \ln\frac{\xi_1^2}{\xi_2^2}\right] \quad \text{(VII.99)}$$

La formule (VII.99) caractérise la dépendance de $\bar{\xi}$ vis-à-vis de τ_1 et de p, puisque, en vertu de (VII.97) et (VII.98), ξ_1 et ξ_2 ne sont fonction que de ces paramètres. La grandeur $\bar{\xi}$ est le rapport de la concentration moyenne en radicaux libres lors de l'éclairage discontinu à la concentration moyenne en radicaux libres lors de l'éclairage continu. Il est clair que ce rapport est un rapport des vitesses de la réaction en chaîne tant à l'éclairage continu qu'à l'éclairage discontinu et peut être aisément défini dans les expériences pour une certaine valeur déterminée de la période d'éclairage t_1. En même temps, on sait à partir de la formule (VII.99) à quelle valeur de $\tau_1 = \sqrt{2v_lk_rt}$ satisfait une valeur donnée de $\bar{\xi}$.

Ainsi, à partir des données expérimentales on peut trouver la valeur de $\sqrt{v_i k_r}$, d'où, en connaissant v_i (vitesse d'initiation qui est à mesurer, par exemple, par une méthode d'inhibiteurs, voir ci-dessous) on déterminera la constante de vitesse de recombinaison. Ainsi, sont définies les constantes de vitesse de recombinaison pour une série de radicaux libres.

A titre d'exemple on peut citer la détermination de la constante de vitesse de recombinaison des radicaux libres, lors de la polymérisation du méthylacrylate, c.-à-d. des radicaux libres ayant une structure telle que

```
O   OCH3 O   OCH3
 \\ /      \\ /
  C         C
  |         |
•CH2—CH—CH2—CH— ...   (chaîne du polymère)
```

La figure 106 représente la dépendance trouvée par voie expérimentale (dépendance de la vitesse de polymérisation photoinitiée du méthylacrylate $CH_2 = CH—COOCH_3$ lors de l'éclairage discontinu vis-à-vis de la vitesse lors de l'éclairage continu) envers la durée de la période d'éclairage t_1 pour la vitesse d'initiation $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ mole/l·s et sous $p = 1$. La figure 107 présente la

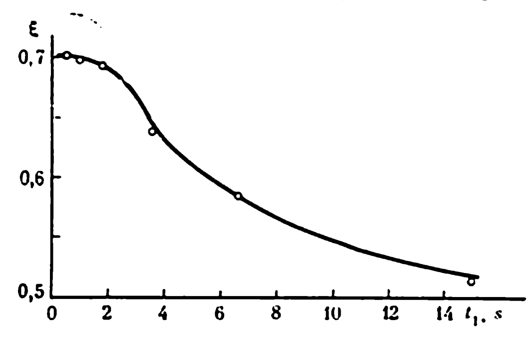


Fig. 106. Dépendance de $\bar{\xi}$ (rapport de la vitesse observée lors de l'éclairage discontinu à la vitesse correspondant à l'éclairage continu dans la polymérisation de l'acrylate de méthyle) vis-à-vis de la durée de la période d'éclairage t_1. Le rapport de la période d'obscurcissement à la période d'éclairage $p = 1$ (selon Sinitsyna et Bagdassarian)

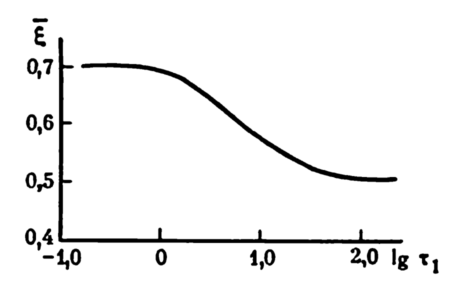


Fig. 107. Dépendance de $\bar{\xi}$ — rapport de la vitesse observée lors de l'éclairage discontinu à la vitesse correspondant à l'éclairage continu — vis-à-vis du paramètre τ_1, dépendance calculée à partir de l'équation (VII.99)

dépendance de $\bar{\xi}$ vis-à-vis de lg τ_1, calculée à partir de (VII.97) et (VII.99). Il ressort à partir des données expérimentales que pour $t_1 = 3,66$ s $\bar{\xi} = 0,64$ et pour $t_1 = 6,65$ s $\bar{\xi} = 0,58$. La dépendance de $\bar{\xi}$ vis-à-vis de τ_1 fait voir que $\bar{\xi} = 0,64$ satisfait à lg $\tau_1 = 0,65$, c.-à-d. que $\tau_1 = 4,5$, tandis que $\bar{\xi} = 0,58$ correspond à lg $\tau_1 = 1,05$, c.-à-d. que $\tau_1 = 11,2$.

Donc, la première paire de valeurs fournit:

$$\sqrt{2v_1k_r} = \frac{\tau_1}{t_1} = \frac{4,5}{3,66} = 1,23$$

et la deuxième,

$$\sqrt{2v_1k_r} = \frac{\tau_1}{t_1} = \frac{11,2}{6,65} = 1,69$$

et la valeur moyenne

$$\sqrt{2v_1k_r} = 1,46$$

D'où $k_r = 0,46 \cdot 10^9$ l/mole·s.

Il y a lieu de souligner que la méthode du secteur tournant n'est pas valable dans le cas du calcul de la constante de vitesse de rupture linéaire de la chaîne, car la vitesse moyenne de la réaction lors de la rupture linéaire de la chaîne se trouve indépendante du temps d'éclairage t_1 et n'est déterminée que par une fraction $1/(1 + p)$ du temps d'éclairage par rapport à la durée totale de la réaction.

Dans les réactions en chaîne ramifiées on peut définir la constante de vitesse de rupture de la chaîne sur la paroi à partir des courbes cinétiques de disparition des réactifs primaires au-dessus de la limite inférieure (c.-à-d. pour les conditions $dn/dt \neq 0$) suivant la formule (VII.52) en partant de la dépendance de la vitesse de la réaction vis-à-vis de la concentration instantanée en corps initiaux.

Dans l'exemple cité p. 380 l'équation (VII.52) a été mise en jeu en vue de déterminer la constante de vitesse de ramification de la chaîne lors de la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène (k_2). En utilisant la condition de la limite inférieure pour cette réaction:

$$2\gamma k_2 p_1 = k_4$$

il est aisé de calculer la constante k_4.

Ainsi, dans le cas considéré pour le mélange stœchiométrique ($\gamma = 1/3$) à 522 °C, la pression à la limite inférieure d'inflammation $p_1 = 0,12$ mm Hg. La valeur moyenne de $k_2 = 78$ mm $Hg^{-1} \cdot s^{-1}$ (voir p. 382). Donc

$$k_4 = 2 \cdot 78 \cdot \frac{1}{3} \cdot 0,12 = 6,24 \text{ s}^{-1}$$

Lors de la rupture linéaire des chaînes dans la zone diffuse la constante de vitesse de rupture des chaînes peut être calculée selon les équations (VII.13) et (VII.14).

Ainsi, dans un récipient cylindrique

$$k_r = \frac{v_l}{n} = \frac{1}{\frac{\rho^2}{8D} + \frac{2\rho}{\varepsilon \bar{u}}}$$

Si $\rho^2/8D \gg 2\rho/\varepsilon\bar{u}$, c.-à-d. que le coefficient de diffusion est suffisamment faible

$$k_r = \frac{8D}{\rho^2} \qquad \text{(VII.100)}$$

Ainsi, dans la zone cinétique ($k_r = \varepsilon\bar{u}/2\rho$) la constante de vitesse de rupture de la chaîne $k_r \sim 1/\rho$ et dans la zone diffuse $k_r \sim 1/\rho^2$. Pour se convaincre que la réaction se déroule dans la zone diffuse, il suffit d'établir la dépendance de la vitesse de la réaction vis-à-vis du diamètre de récipient.

Puisque $v_A \sim (k_i/k_r)$ A, alors $v_A \sim \rho$ dans la zone cinétique et $v_A \sim \rho^2$ dans la zone diffuse. Si la condition $v_A \sim \rho^2$ est remplie, on peut utiliser (VII.100) pour calculer k_r.

Le coefficient de diffusion peut être calculé suivant l'équation de la théorie cinétique des gaz

$$D = \frac{1}{3}\bar{u}\lambda$$

où $\bar{u}$ est la vitesse de mouvement des particules; λ, le parcours libre. Ce dernier peut être calculé selon la formule

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{\sum\limits_i \sigma_i \bar{u}_i n_i}$$

où σ_i est la section de collision d'un radical libre ou d'un atome avec une i-ième particule provenant du nombre de toutes les particules présentes dans le vase réactionnel; n_i, le nombre de ces particules par cm^3; $\bar{u}_i$, la vitesse relative de mouvement des radicaux libres et des i-ièmes particules, la somme étant faite suivant toutes les particules présentes dans le système.

A titre d'exemple, on peut citer le calcul de la constante de vitesse de disparition des atomes $\dot{H}$ à 515 °C sur la paroi du récipient cylindrique de 4 cm de diamètre, rempli d'un mélange stœchiométrique $2H_2 + O_2$ sous une pression p (mm Hg). Le diamètre des atomes $\dot{H}$ est égal à 1,90 Å, celui des molécules H_2, à 2,40 Å, celui des molécules O_2, à 2,98 Å. Par conséquent, les sections de collision des atomes $\dot{H}$ avec H_2 et O_2 sont respectivement égales à

$$\sigma_1 = \pi\,(0{,}95 + 1{,}20)^2 \cdot 10^{-16} = 1{,}45 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}^2$$
$$\sigma_2 = \pi\,(0{,}95 + 1{,}49)^2 \cdot 10^{-16} = 1{,}89 \cdot 10^{-15}\ \text{cm}^2$$

Les vitesses relatives de mouvement de $\dot{H}$ et $\dot{H}_2$, H et O_2 sont égales à

$$\bar{u}_1 = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 788}{3{,}14 \cdot 0{,}66}} = 5{,}05 \cdot 10^5\ \text{cm/s}$$

$$\bar{u}_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 788}{3{,}14 \cdot 0{,}97}} = 4{,}2 \cdot 10^5\ \text{cm/s}$$

Puisque le nombre de particules dans 1 cm³ de gaz est $0{,}97\cdot10^{19}/T$ sous une pression de 1 mm Hg et à une température T °K, le nombre de molécules H_2 et O_2 dans 1 cm³ de mélange stœchiométrique sous une pression p mm Hg peut s'écrire:

$$n_1=\frac{2p}{3}\cdot\frac{0{,}97\cdot10^{19}}{788}=8{,}2\cdot10^{15}p \text{ molécules/cm}^3$$

$$n_2=\frac{p}{3}\cdot\frac{0{,}97\cdot10^{19}}{788}=4{,}1\cdot10^{15}p \text{ molécules/cm}^3$$

La vitesse moyenne de mouvement $\bar{u}$ et le coefficient de diffusion D des atomes H sont respectivement égaux à

$$\bar{u}=\sqrt{\frac{8\cdot8{,}31\cdot10^7\cdot788}{3{,}14}}=4{,}15\cdot10^5 \text{ cm/s}$$

$$D=\frac{1}{3}\cdot\frac{\bar{u}^2}{\sigma_1\bar{u}_1n_1+\sigma_2\bar{u}_2n_2}=\frac{6{,}2\cdot10^3}{p} \text{ cm}^2\text{/s}$$

Donc, dans la zone diffuse

$$k_r=\frac{8D}{\rho^2}=\frac{8\cdot6{,}2\cdot10^3}{4p}=\frac{1{,}24\cdot10^4}{p} \text{ s}^{-1}$$

CHAPITRE VIII

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE FORMATION ET DE DESTRUCTION DES POLYMÈRES

L'étude des lois cinétiques de la formation et de la destruction des polymères constitue un des plus importants domaines de la cinétique chimique. Cette importance particulière se trouve conditionnée par le rôle de choix que l'on attribue actuellement aux polymères dans la vie pratique. Du fait de l'interpénétration de la chimie physique et de la biologie croît en particulier l'intérêt porté à l'étude de la cinétique de la formation et de la destruction de polymères biologiques — protides, acides nucléiques, polysaccharides, puisque ces processus sont à la base des transformations chimiques fondamentales intervenant dans les cellules vivantes.

Une molécule monomère à valence saturée peut se combiner avec une telle autre molécule polymère uniquement à la suite de la rupture d'une liaison, quand les valences libres servent à l'associer aux molécules voisines de la chaîne polymère. Cette combinaison peut résulter également de la coupure d'une des liaisons multiples, comme il en est dans le cas de la formation du polyméthylméthacrylate (verre organique):

$$\underset{\text{méthylméthacrylate}}{CH_2{=}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{-}C{\lesssim}^{O}_{OCH_3}} \rightarrow \underset{\text{polyméthylméthacrylate}}{\ldots{-}CH_2{-}\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{C=O}{|}}{C}}}{-}CH_2{-}\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{C=O}{|}}{C}}}{-}CH_2{-}\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{C=O}{|}}{C}}}{-}\ldots}$$

ou résulter de l'ouverture du cycle comme dans le cas de la formation du capron à partir du caprolactame:

$$\underset{\text{caprolactame}}{\begin{matrix} & H_2C{-}CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ HN & & CH_2 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & O & \end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{capron}}{\ldots{-}NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ldots}$$

Dans les cas mentionnés la molécule monomère s'intègre dans la molécule polymère. Les processus de ce genre s'appellent *polymérisation*.

Les molécules monomères peuvent également se combiner aux maillons voisins de la chaîne polymère à la suite du détachement d'une molécule monomère de quelques atomes ou de groupements atomiques dégagés alors sous forme de bas polymères. Par exemple, l'acide désoxyribonucléique (ADN) se forme dans les organismes vivants à partir des triphosphates de désoxynucléoside par détachement de l'acide pyrophosphorique:

(ici B est une base azotée hétérocyclique).

Il en est de même dans le cas du térylène obtenu à partir du mélange éthylèneglycol + oxyde de méthyle de l'acide téréphtalique par détachement du méthanol:

$$H-OCH_2-CH_2O-H + H_3CO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OCH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \cdots-OCH_2-CH_2O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OCH_2-CH_2O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-\cdots$$

Dans les deux derniers cas la molécule polymère ne comprend qu'une partie de la molécule monomère (le reste monomère). Les processus de ce genre s'appellent *polycondensation*.

En règle générale, la polymérisation s'effectue par addition successive des molécules monomères sur la chaîne polymère en croissance. Les molécules polymères sont dépourvues alors de particularités requises (l'aptitude réactionnelle des liaisons doubles, des cycles) qui leur permettraient d'entrer en interaction. Pour cette

raison la polymérisation se poursuit seulement jusqu'à ce qu'il reste un monomère libre.

Lors de la polymérisation les groupements fonctionnels actifs restent aux extrémités des molécules polymères. Par exemple, aux extrémités de la molécule de terylène en croissance il y a ou un groupe CH_2OH ou un groupe $COOCH_3$. Deux molécules polymères (une se terminant par CH_2OH ; l'autre, par $COOCH_3$) peuvent interagir en formant une seule molécule à haut poids moléculaire. Ainsi, lors de la polycondensation le monomère disparaît complètement au début de la réaction, qui consiste dès ce moment en prolongement de la chaîne polymère par croissance de courtes molécules polymères.

Il peut y avoir certaines exceptions. Par exemple, la formation des polyaminoacides à partir de N-carboanhydrides des aminoacides

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ HN \quad\;\; C{=}O \\ | \qquad\quad | \\ C-O \\ \!\!\!\diagup\!\!\diagup \\ O \end{array} \rightarrow \ldots -NH-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\ldots + CO_2$$

s'effectue par détachement des molécules CO_2, c.-à-d. que du point de vue formel on peut considérer cette réaction comme une polycondensation. Cependant, elle se déroule comme une polymérisation, c.-à-d. comme une addition successive des molécules de N-carboxyanhydride sur la molécule polymère en croissance.

En vertu des déterminations citées, toute synthèse des polymères biologiques (protides, acides nucléiques, polysaccharides), catalysée par les enzymes spécifiques, est vue comme une polycondensation bien que cette synthèse se produise par addition successive d'un monomère sur une chaîne polymère en croissance.

Par contre la formation des polyuréthanes à partir des diisocyanates et glycols

$$O{=}C{=}N-R-N{=}C{=}O + HO-CH_2-CH_2-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots -\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-R-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-R-NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\ldots$$

polyuréthane

ne s'accompagne pas de détachement de bas polymères et, au point de vue formel, est une polymérisation. En même temps ces molécules polymères qui se terminent par des groupes isocyanates ou oxo, peuvent se combiner. On voit donc que la croissance de la chaîne polymère obéit aux lois caractérisant la polycondensation.

L'addition de chaque nouveau résidu monomère sur la chaîne polymère est une nouvelle réaction chimique, quand la formation d'une molécule polymère résulte d'un grand nombre de stades successifs. La description d'un tel processus exige le système d'un

grand nombre d'équations cinétiques. Il en est de même pour le processus inverse de la transformation du polymère en monomère ou autre bas polymère (destruction des polymères).

Mais on peut cependant supposer que la croissance ou la décroissance de la longueur de la particule polymère (molécule ou radical libre) n'influence pas sensiblement l'aptitude réactionnelle de cette particule, ce qui permet, en première approximation, de considérer la formation de la molécule polymère non pas comme la succession de nombreux et différents stades mais comme une seule réaction répétée maintes fois. Ainsi il s'avère possible de considérer la croissance ou la destruction du polymère comme un processus plus ou moins simple, qui est constitué, suivant le mécanisme réactionnel, d'un ou de quelques stades élémentaires.

Par ailleurs d'autres problèmes surgissent lors de l'étude cinétique de la polymérisation et polycondensation, ainsi que de la destruction des polymères. Avant tout c'est le problème de la masse moléculaire moyenne de tout polymère. En outre, comme toute formation ou destruction du polymère fait apparaître un mélange complexe de molécules polymères de longueur différente, il est donc important de déterminer la proportion quantitative des molécules de longueur différente. Ordinairement cette proportion est présentée comme une part molaire (ω_x) ou pondérale (γ_x) des molécules polymères au nombre de maillons x:

$$\omega_x = \frac{c_x}{c} = f_1(x) \qquad \text{(VIII.1)}$$

$$\gamma_x = \frac{g_x}{g} = f_2(x) \qquad \text{(VIII.2)}$$

où c_x et g_x sont respectivement les concentrations molaire et pondérale des molécules polymères au nombre de maillons x; c et g, les concentrations molaire et pondérale totales du polymère.

Les corrélations (VIII.1) et (VIII.2) sont considérées respectivement comme *distributions molaire* et *pondérale* des masses moléculaires, puisque le nombre de maillons dans une molécule et sa masse moléculaire sont liés d'une manière univoque pour un type certain de polymères.

§ 1. Cinétique de la polycondensation

Dans la polycondensation interviennent ordinairement des molécules monomères à deux groupements fonctionnels Y et Z aptes à entrer en interaction. Souvent pour la polycondensation est choisi un mélange de deux monomères dont l'un se termine aux deux extrémités par des molécules du groupe Y et l'autre, par des molécules du groupe Z.

L'étude de la polycondensation est faite en partant de l'hypothèse que l'aptitude réactionnelle des groupements interagissants Y et Z ne dépend pas du fait qu'ils font partie d'une molécule mono ou polymère.

Les concentrations des groupements fonctionnels Y et Z à un moment quelconque sont désignées par y et z, et les concentrations initiales de Y et Z, par y_0 et z_0.

A l'instant initial le système ne se compose que de monomères. Etant donné que toute molécule de monomère possède deux groupements fonctionnels, la concentration initiale des monomères est égale à $^1/_2\ (y_0 + z_0)$. Le nombre de maillons du monomère ne varie pas au cours de la polymérisation, d'où il résulte que le nombre total de maillons du monomère par 1 cm^3 est aussi égal à $^1/_2\ (y_0 + z_0)$.

Dès le déclenchement du stade initial de la polycondensation les monomères disparaissent complètement du système. Pour cette raison on peut admettre que presque tout le processus se déroule dans un système ne contenant que de polymères à la masse moléculaire en croissance continue. Comme toute molécule polymère possède deux groupements fonctionnels, la concentration en polymère est $^1/_2\ (y + z)$. Donc, le *degré moyen de polymérisation* (de polycondensation), autrement dit, le nombre moyen de maillons du monomère par une molécule polymère est:

$$p = \frac{y_0 + z_0}{y + z} \qquad \text{(VIII.3)}$$

A mesure que la polycondensation se poursuit, le nombre de groupements fonctionnels décroît progressivement, tandis que le degré de polycondensation ne cesse de croître. La relation suivante traduit le rapport entre les concentrations y et z:

$$y_0 - y = z_0 - z \qquad \text{(VIII.4)}$$

La disparition complète d'un des groupements fonctionnels signifie la fin de la polycondensation. Par exemple, si à la fin de la réaction $y = 0$, la relation (VIII.4) donnera:

$$z_\infty = z_0 - y_0$$

Conformément à (VIII.3) le degré limite de polycondensation est:

$$p_\infty = \frac{y_0 + z_0}{z_\infty} = \frac{y_0 + z_0}{z_0 - y_0} \qquad \text{(VIII.5)}$$

Il s'ensuit de (VIII.5) que les hauts polymères ne se forment que dans le cas où $y_0 + z_0$ soit bien supérieur à $z_0 - y_0$, autrement dit à condition que la polycondensation se déroule dans un mélange proche au mélange stœchiométrique.

Si l'interaction des groupements fonctionnels se déroule suivant la loi pour la réaction du second ordre, nous aurons:

$$-\frac{dy}{dt} = kyz \qquad \text{(VIII.6)}$$

Donc, y et z sont proches en valeur, d'ailleurs la différence entre leurs valeurs reste négligeable au cours de tout le processus, ce qui

permet d'admettre que $y \approx z$ et $y_0 \approx z_0$. Les relations (VIII.6) et (VIII.3) peuvent alors être présentées comme

$$-\frac{dy}{dt} = ky^2 \qquad \text{(VIII.7)}$$

$$p = \frac{y_0}{y} \qquad \text{(VIII.8)}$$

En intégrant (VIII.7), on a:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} + kt$$

ou, en tenant compte de (VIII.8),

$$p = 1 + ky_0t$$

Au cours des expériences on observe en effet la dépendance linéaire du degré de polycondensation vis-à-vis du temps pendant tout le processus de polycondensation. Il peut y avoir des écarts, mais essentiellement aux stades initiaux, de toute évidence ces écarts proviennent d'une certaine non-coïncidence des groupements fonctionnels du monomère avec ceux du polymère. La figure 108 représente la dépendance du degré de polycondensation vis-à-vis du temps pour le cas de la réaction du diéthylèneglycol avec l'acide adipique, catalysée par 0,4 % molaires d'acide *n*-toluènesulfonique:

$$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH + HOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-\left[(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\right]_x-H$$

Lors de la polycondensation la distribution des masses moléculaires est le plus aisément trouvée à l'aide de la méthode de probabilité. On admet que tous les groupements fonctionnels (pour simplifier, il s'agira uniquement des groupements Y) sont équivalents et que tous les groupements Y ont la même probabilité α d'entrer en polycondensation au cours du temps t et possèdent la probabilité $1 - \alpha$ de ne pas réagir pendant le temps t. Cette probabilité peut être représentée comme le rapport du nombre de groupements Y entrés en polycondensation au cours du temps t au nombre total de groupements Y:

$$\alpha = \frac{y_0 - y}{y_0} = 1 - \frac{1}{p}$$

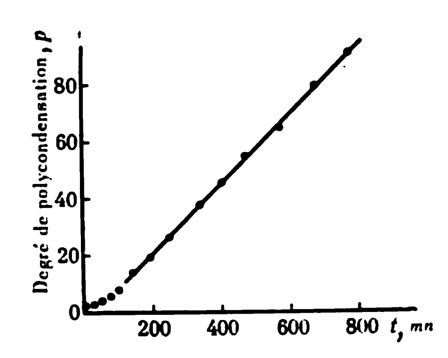


Fig. 108. Variation du degré de polycondensation avec le temps lors de la réaction du diéthylèneglycol avec l'acide adipique en présence de 0,4% d'acide *p*-toluènesulfonique (selon Flory)

En moyenne toute molécule polymère possède à son extrémité un groupement fonctionnel Y. Pour cette raison la formation d'une

molécule polymère contenant x maillons du monomère peut être considérée comme un processus complexe où $x - 1$ groupement fonctionnel Y participe à la polycondensation et un groupement fonctionnel Y n'entre pas en réaction. La probabilité d'un tel processus et, par conséquent, la probabilité pour qu'une certaine molécule polymère prise au hasard contienne x maillons, sont :

$$\omega_x = \alpha^{x-1}(1-\alpha) \qquad \text{(VIII.9)}$$

La grandeur ω_x traduit le rapport du nombre de molécules polymères contenant x maillons au nombre total de molécules polymères, autrement dit la part molaire de polymères constitués de x maillons. La concentration de telles molécules est exprimée par

$$c_x = c\alpha^{x-1}(1-\alpha)$$

c étant la concentration sommaire du polymère. La concentration pondérale est exprimée comme

$$g_x = cM_x\alpha^{x-1}(1-\alpha) = cM_0x\alpha^{x-1}(1-\alpha)$$

M_0 étant la masse moléculaire d'un maillon du polymère.

Comme la concentration pondérale sommaire g du polymère est égale à c_0M_0, où c_0 est la concentration initiale en monomère, la part pondérale des molécules polymères constituées de x maillons :

$$\gamma_x = \frac{c}{c_0}x\alpha^{x-1}(1-\alpha)$$

Etant donné que le rapport c_0/c traduit le degré de polymérisation p et $1/p = 1 - \alpha$, la distribution pondérale finale des masses moléculaires pour la polycondensation est exprimée par

$$\gamma_x = x\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2 \qquad \text{(VIII.10)}$$

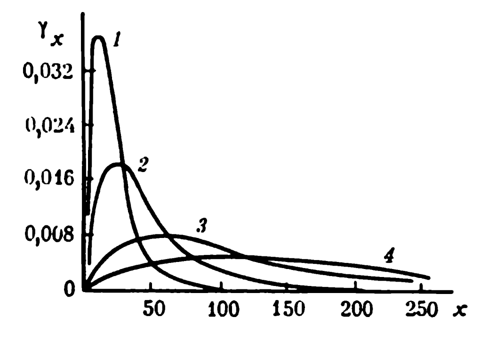


Fig. 109. Distribution pondérale des masses moléculaires lors de la polycondensation, suivant le degré de polycondensation (selon Flory) :
1 — α = 10 ; 2 — α = 20 ; 3 — α = 50 ; 4 — α = 100

La figure 109 représente la distribution pondérale des masses moléculaires du produit de la polycondensation pour des valeurs différentes de α. Puisque au cours de la réaction α croît en s'approchant de l'unité, les courbes présentées illustrent la variation de distribution à mesure que se déroule la réaction.

Le procédé élémentaire de régulation de la masse moléculaire du polymère naissant est fondé sur la corrélation (VIII.5). Ce procédé consiste à produire un excédent requis de l'un des monomères, en exigeant une grande précision du dosage des corps réagissants. Par exemple, la préparation du polymère à une chaîne de 100 maillons

exige un excédent de 1 % de l'un des monomères. Une erreur de 0,5 % (100,5 % au lieu de 101 %) pourrait conduire au prolongement de deux fois de la chaîne, ce qui pourrait influencer sensiblement les propriétés du polymère.

Un autre procédé, plus sûr, consiste à introduire une combinaison monofonctionnelle dans le mélange de monomères. Par exemple, pour obtenir du nylon d'après la réaction

$$NH_2-(CH_2)_6-NH_2+HOOC-(CH_2)_4-COOH\to$$
$$\to[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_x$$

on introduit dans le système l'acide acétique dont l'entrée en réaction fait disparaître le groupement fonctionnel à l'extrémité de la molécule polymère, ce qui arrête la croissance de la chaîne polymère:

$$NH_2-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-\ldots+CH_3COOH\to$$
$$\to CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ldots$$

Si le nombre total des carboxyles est égal au total des groupes aminés, autrement dit si

$$[CH_3COOH]_0+2\,[HOOC(CH_2)COOH]_0=2\,[NH_2(CH_2)_6NH_2]_0$$

la réaction s'achève quand aux extrémités des molécules polymères il ne reste que les acétyles. Ainsi, le total de molécules polymères vers la fin de la réaction sera égal à $[CH_3COOH]_0/2$ et le degré de polycondensation moyen sera:

$$p=2\,\frac{[HOOC(CH_2)_4COOH]_0+[NH_2(CH_2)_6NH_2]_0}{[CH_3COOH]_0}$$

§ 2. Polymérisation radicalaire (en chaîne)

La polymérisation radicalaire est un processus fondamental de la formation des polymères. Au cours des réactions de ce type, uniquement le radical libre s'avère susceptible de croître. On appelle *radical libre* une chaîne ayant à son extrémité une valence libre. Ce radical libre se fixe, sur la double liaison, sur une molécule monomère, donnant un nouveau radical libre qui possède un maillon de plus que le précédent:

$$Z-(CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{C}H)_{n-1}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}}H+CH_2\;\;\underset{\underset{R}{|}}{C}H\to Z-(CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{C}H)_n-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{\dot{C}}H$$

Puisque l'addition de la molécule monomère sur la chaîne polymère en croissance s'accompagne de formation d'un radical libre qui ne se distingue pas pratiquement d'avec le radical précédent, autrement dit est suivie de régénération d'un radical libre, alors ce

processus, en vertu de ses lois cinétiques, peut être considéré comme une réaction en chaîne non ramifiée type. L'addition d'une nouvelle molécule monomère sur le radical libre en croissance représente la naissance d'un nouvel maillon de la chaîne, en traduisant dans ce cas-là un seul stade élémentaire du prolongement de la chaîne.

En tant que réaction en chaîne, la polymérisation radicalaire inclut aussi les stades de la naissance de chaînes et de leur rupture. Dans la règle, la polymérisation se déroule en présence d'initiateurs qui servent d'une source de radicaux libres. A titre d'exemple de tels initiateurs on peut citer les peroxydes et des composés azoïques, en particulier le peroxyde de benzoyle et l'azoïsobutironitryle (voir p. 327). Pour cette raison la polymérisation s'amorce par addition sur la molécule monomère du radical libre $\dot{Z}$ provenant de l'initiateur.

Ainsi, à l'extrémité de la chaîne polymère en croissance se trouve le radical libre Z qui provient de l'initiateur et non pas du monomère. En raison d'une différence possible entre les propriétés chimiques et physiques du radical libre et celles de la chaîne polymère principale, ce radical est facile à déceler dans le polymère né.

La rupture quadratique de chaînes prédomine dans ces réactions, car la polymérisation radicalaire se déroule soit en phase liquide, soit en phase gazeuse sous pression. Ce phénomène est confirmé d'une manière univoque par le fait que la vitesse de la polymérisation radicalaire initiée reste toujours proportionnelle à la racine carrée de la concentration en initiateur.

La vitesse de la polymérisation radicalaire est décrite par l'équation de la réaction en chaîne non ramifiée à rupture quadratique de chaînes. En cas de la polymérisation amorcée par l'initiateur I se décomposant en monomolécules, cette expression est:

$$v = k_1 \sqrt{k_0/2k_3}\sqrt{[\mathrm{I}]}\,[\mathrm{m}] \qquad \text{(VIII.11)}$$

k_1 étant la constante de vitesse de la réaction de prolongement de la chaîne (en cas de la polymérisation elle s'appelle ordinairement réaction de croissance de la chaîne); k_0, la constante de vitesse de la décomposition de l'initiateur; k_3, la constante de vitesse de la rupture quadratique de la chaîne; m, le monomère.

De même que les réactions en chaîne d'autres classes, la polymérisation radicalaire peut être inhibée par addition de faibles quantités d'inhibiteurs — substances qui interagissent aisément avec des radicaux libres formant la chaîne, en faisant naître des radicaux libres peu actifs, inaptes à prolonger la chaîne.

De même que dans le cas d'autres réactions en chaîne non ramifiées la vitesse d'initiation de la polymérisation peut être déterminée par la méthode des inhibiteurs (voir p. 378); la constante de vitesse de la rupture quadratique de la chaîne, par la méthode de l'éclairage discontinu (méthode du secteur tournant, voir p. 386) et la constante de vitesse de la croissance de la chaîne, d'après la formule (VIII.11) en partant de la valeur de la vitesse de polymérisation (vitesse de

disparition de monomère), à condition que la vitesse d'initiation k_0 [I] et la constante de vitesse de la rupture quadratique de la chaîne soient connues.

La rupture des chaînes se produit soit par recombinaison, soit par disproportionation des radicaux libres. En fonction de la voie choisie la molécule polymère va contenir tantôt deux, tantôt un radical de l'initiateur Z.

De même que toute réaction en chaîne non ramifiée, la polymérisation radicalaire est caractérisée par une longueur déterminée de la chaîne, qui fait voir en ce cas-là combien de molécules interviennent dans la polymérisation, incombant à un radical libre apparu au cours du processus d'engendrement. En cas de la polymérisation on attribue à cette grandeur le nom de *longueur cinétique de la chaîne* pour ne pas la confondre avec la longueur de la chaîne du polymère formé, autrement dit avec le degré de polymérisation.

Si la polymérisation radicalaire n'est pas compliquée de quelques stades élémentaires secondaires, le degré de polymérisation sera égal à la longueur cinétique de la chaîne ν pour le cas de la disparition de radicaux libres par disproportionation, ou au double de la longueur cinétique de la chaîne 2ν pour le cas de la disparition de radicaux libres par recombinaison.

Dans le cas général où la part λ de tous les actes de disparition de la chaîne revient à la disproportionation, la vitesse de formation des molécules polymères par disproportionation est égale à $2k_3\lambda n^2$ et par recombinaison, à $k_3(1-\lambda)n^2$. D'où la concentration du polymère produit au cours du temps t est:

$$c=\int_0^t [2k_3\lambda n^2+k_3(1-\lambda)n^2]\,dt=\int_0^t (1+\lambda)k_3n^2\,dt$$

La vitesse de disparition du monomère est égale à k_1n [m], et la décroissance de la concentration en monomère par polymérisation est:

$$-\Delta[\mathrm{m}]=\int_0^t k_1n[\mathrm{m}]\,dt$$

Donc, le degré de polymérisation moyen est égal à

$$p=\frac{\int_0^t k_1n[\mathrm{m}]\,dt}{\int_0^t k_3(1+\lambda)n^2\,dt}$$

Lors des stades initiaux de la transformation, quand la variation relative de la concentration en monomère et en initiateur et, corol-

lairement, la quantité n ne sont pas très importantes, il reste en vigueur la relation suivante:

$$p=\frac{k_1[m]}{k_3(1+\lambda)n}$$

Vu que la longueur cinétique de la chaîne est égale à

$$\nu=\frac{k_1 n[m]}{2k_3 n^2}=\frac{k_1[m]}{2k_3 n}$$

alors

$$p=\frac{2\nu}{1+\lambda} \qquad \text{(VIII.12)}$$

En substituant (VII.30) dans (VIII.12), on obtient aisément pour la longueur cinétique de la chaîne:

$$p=\frac{2}{1+\lambda}\cdot\frac{k_1}{\sqrt{2k_3 v_n}}[m] \qquad \text{(VIII.13)}$$

Souvent la polymérisation s'avère compliquée de *réactions de transfert de chaîne*, qui consistent en transfert de la valence libre à partir de la chaîne polymère en croissance sur la molécule de monomère, de solvant ou de telle autre impureté présente dans le système, par exemple:

$$\ldots -CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{R}{\underset{|}{\dot{C}H}}+CH_2=\underset{R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots -CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-CH=\underset{R}{\underset{|}{CH}}+CH_3-\underset{R}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

A la suite de la réaction de transfert de chaîne la croissance ultérieure de la chaîne polymère s'arrête, mais le nombre de valences libres dans le cadre du système ne varie pas. Le nombre de molécules polymères nées en unité de volume par unité de temps en cas du transfert de chaîne sur le monomère s'exprime par

$$2k_3\lambda n^2 + k_3(1-\lambda)n^2 + k_2 n[m]$$

k_2 étant la constante de vitesse du transfert de chaîne.

Le degré de polymérisation au stade initial de la réaction est alors:

$$p=\frac{k_1[m]}{(1+\lambda)k_3 n+k_2[m]}$$

En remplaçant n par k_1, v et [m] à l'aide de l'équation $v = k_1 n$ [m], on obtient l'expression

$$\frac{1}{p}=\frac{k_3(1+\lambda)}{k_1^2}\,\frac{v}{[m]^2}+\frac{k_2}{k_1} \qquad \text{(VIII.14)}$$

Cette équation est une équation fondamentale du stade initial de la polymérisation.

La figure 110 fait voir la dépendance de $1/p$ vis-à-vis de $v/[m]^2$ au cours de la polymérisation du méthylacrylate $CH_2=CH-COOCH_3$. En conformité avec l'équation (VIII.14) tous les points expérimentaux se rangent sur une droite dont la pente permet de déterminer la valeur de $(1 + \lambda)\ k_3/k_1^2$ et dont le segment délimité sur l'axe des ordonnées permet de trouver le rapport k_2/k_1. L'équation (VIII.14) fait voir que le degré de polymérisation ne peut dépasser le rapport k_1/k_2. Le degré de polymérisation croît avec l'augmentation de concentration en monomère et décroît avec l'exaltation de la vitesse de polymérisation et, par conséquent, avec l'accélération de la vitesse d'initiation.

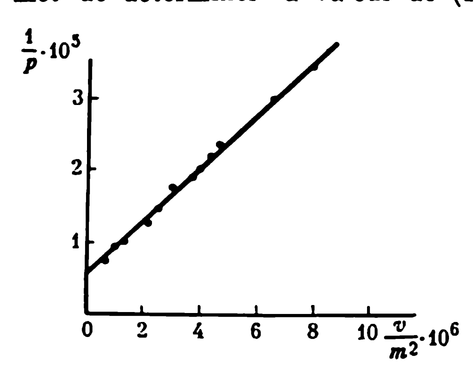


Fig. 110. Relation entre le degré de polymérisation p, la vitesse de polymérisation v et la concentration en monomère m pour une polymérisation du méthylacrylate opérée à 50 °C, en coordonnées $1/p$, v/m^2 (selon Sinitsyna et Bagdassarian)

Le problème de la distribution des masses moléculaires est sensiblement plus compliqué. On étudiera plus loin ce problème pour le stade initial de la polymérisation où la vitesse d'initiation et la concentration en monomère et, corollairement, la concentration stationnaire des radicaux libres peuvent être considérées comme grandeurs constantes.

Pour simplifier, on prend le cas pour lequel on peur négliger le transfert de chaîne. De plus, on suppose que la constante de vitesse de l'addition du monomère sur tous les radicaux libres, y compris ceux provenant directement de l'initiateur, ne change pas et reste égale à k_1. Les constantes de vitesse de la recombinaison seront supposées égales à k_3 en cas de la recombinaison de tous radicaux libres identiques. Pour la recombinaison de radicaux libres différents la constante de vitesse de la recombinaison est égale à $2k_3$ du fait que le facteur de collisions pour les réactions entre particules identiques, toutes autres choses étant égales d'ailleurs, est deux fois moindre que pour les réactions entre particules différentes (voir p. 86) *. Si l'on désigne par n_0 la concentration de radicaux libres dérivant directement des molécules d'initiateur, par n_x, la concentration de radicaux libres à x résidus monomères et par n, la concentration de l'ensemble de radicaux libres, la vitesse de disparition de radicaux libres à x maillons monomères, sera décrite par

$$v_d^{(x)} = 2k_3n_xn_0 + 2k_3n_xn_1 + \ldots + 2k_3n_x^2 + \ldots = 2k_3n_xn$$

* La présence du facteur 2 dans l'expression k_3n^2 est due au fait que la recombinaison de 2 radicaux libres à x maillons monomères fait disparaître ces 2 radicaux.

et la vitesse globale de disparition sera égale à

$$v_d = 2k_3n_0n + 2k_3n_1n + \ldots = 2k_3n^2$$

La concentration de radicaux libres peut être décrite par le système suivant d'équations différentielles:

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} &= v_d - k_1n_0m - 2k_3n_0n \\ \frac{dn_1}{dt} &= k_1n_0m - k_1n_1m - 2k_3n_1n \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dn_x}{dt} &= k_1n_{x-1}m - k_1n_xm - 2k_3n_xn \end{aligned} \qquad \text{(VIII.15)}$$

En supposant que les concentrations de l'ensemble de radicaux libres soient quasi stationnaires et que la vitesse de naissance des chaînes soit égale à celle de la rupture des chaînes $2k_3n^2$, on peut déduire les relations suivantes à partir du système d'équations différentielles (VIII.15):

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{2k_3n}{k_1m + 2k_3n} n \\ n_x &= n_{x-1} \frac{k_1m}{k_1m + 2k_3n} \quad (x = 1, 2, 3 \ldots) \end{aligned} \qquad \text{(VIII.16)}$$

La grandeur

$$\alpha = \frac{k_1m}{k_1m + 2k_3n} \qquad \text{(VIII.17)}$$

présente le rapport de la vitesse de croissance de la chaîne pour un certain radical libre au total des vitesses de croissance et de rupture de la chaîne pour ce même radical libre, autrement dit la probabilité de croissance de la chaîne. La relation (VIII.16) à l'aide de (VIII.17) peut être réduite à

$$n_0 = n(1 - \alpha)$$

$$n_x = n\alpha^x(1 - \alpha) \qquad (x = 1, 2, 3 \ldots)$$

Les molécules polymères se forment par rupture des chaînes. Si la rupture résulte de la disproportionation, les molécules à x résidus monomères proviennent de la disparition des radicaux libres à x maillons monomères, s'effectuant à une vitesse

$$v_x = 2k_3n_xn = 2k_3n^2\alpha^x(1 - \alpha)$$

Si la rupture des chaînes résulte de la recombinaison de radicaux libres, les molécules à x résidus monomères se forment par recombinaison de radicaux libres dont l'un contient l et l'autre, $x - l$ des résidus monomères, l étant n'importe quel nombre entier à partir de 0 jusqu'à x. La vitesse de formation de telles molécules est égale à

$$v_x = \frac{1}{2}\sum_{l=0}^{x} 2k_3n_ln_{x-l} = k_3\sum_{l=0}^{x} n\alpha^l(1-\alpha)\,n\alpha^{x-l}(1-\alpha) = \\ = k_3(x+1)\,n^2(1-\alpha)^2\alpha^x$$

Le fait que, dans le cadre de la forme adoptée de l'inscription la recombinaison de chaque paire de radicaux libres est comptée deux fois, sous forme du terme $n_l n_{x-l}$ et sous forme du terme $n_{x-l} n_l$, implique la présence du facteur 1/2.

Si la part λ de tous les actes de coupure de la chaîne revient à la disproportionation, la vitesse de formation de molécules monomères à x maillons sera:

$$v_x = k_3 n^2 [2\lambda\alpha^x (1-\alpha) + (1-\lambda)(x+1)\alpha^x (1-\alpha)^2] \quad \text{(VIII.18)}$$

Du fait qu'il s'agit uniquement du stade initial de la polymérisation, les grandeurs v_x peuvent être considérées comme constantes. Alors $v_x t$ représente la concentration en molécules polymères à x maillons, apparues au cours du temps t. La concentration sommaire du polymère formé au cours du temps t est:

$$c = \sum_{x=1}^{\infty} c_x = \sum_{x=1}^{\infty} v_x t =$$

$$= k_3 n^2 \sum_{x=1}^{\infty} [2\lambda\alpha^x (1-\alpha) + (1-\lambda)(x+1)\alpha^x (1-\alpha)^2]\, t =$$

$$= k_3 n^2 t \left[2\lambda(1-\alpha) \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x + (1-\lambda)(1-\alpha)^2 \sum_{x=1}^{\infty} (x+1)\alpha^x\right]$$

$$\sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = \alpha \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x-1} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\sum_{x=1}^{\infty} (x+1)\alpha^x = \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} = \frac{d}{d\alpha} \alpha^2 \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x-1} = \frac{d}{d\alpha} \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{2\alpha-\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

Donc,

$$c = k_3 n^2 t\, [2\lambda\alpha + (1-\lambda)(2\alpha - \alpha^2)]$$

et la distribution des masses moléculaires est exprimée par

$$\omega_x = \frac{2\lambda\alpha^{x-1}(1-\alpha) + (1-\lambda)(x+1)\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2}{2\lambda + (1-\lambda)(2-\alpha)} \quad \text{(VIII.19)}$$

La concentration pondérale des molécules polymères à x maillons est:

$$g_x = M_0 x c_x = M_0 x v_x t \quad \text{(VIII.20)}$$

tandis que la concentration pondérale sommaire du polymère à l'instant t est:

$$g = \sum_{x=1}^{\infty} g_x = M_0 t \sum_{x=1}^{\infty} x v_x$$

Etant donné que

$$\sum_{x=1}^{\infty} x\alpha^x = \alpha \sum_{x=1}^{\infty} x\alpha^{x-1} = \alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = \alpha \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2}$$

$$\sum_{x=1}^{\infty} x(x+1)\alpha^x = \alpha \sum_{x=1}^{\infty} x(x+1)\alpha^{x-1} = \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} =$$

$$= \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{2\alpha}{(1-\alpha)^3}$$

alors

$$g = M_0tk_3n^2\left[2\lambda(1-\alpha)\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} + (1-\lambda)(1-\alpha)^2\frac{2\alpha}{(1-\alpha)^3}\right] =$$

$$= k_3n^2M_0t\left[2\lambda\frac{\alpha}{1-\alpha} + 2(1-\lambda)\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] = 2k_3n^2M_0t\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{(VIII.21)}$$

Tenant compte de (VIII.18), (VIII.20) et (VIII.21), on déduit aisément l'expression de la distribution pondérale des masses moléculaires:

$$\gamma_x = \frac{g_x}{g} = x\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2\left[\lambda + \frac{1}{2}(1-\lambda)(1-\alpha)(x+1)\right] \quad \text{(VIII.22)}$$

En particulier, si les molécules polymères se forment uniquement par disproportionation ($\lambda = 1$), les distributions (VIII.19) et (VIII.22) auront l'aspect:

$$\begin{aligned} \omega_x &= \alpha^{x-1}(1-\alpha) \\ \gamma_x &= x\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2 \end{aligned} \quad \text{(VIII.23)}$$

Si les molécules polymères naissent par recombinaison, on aura respectivement:

$$\begin{aligned} \omega_x &= (x+1)\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2/(2-\alpha) \\ \gamma_x &= \frac{1}{2}x(x+1)\alpha^{x-1}(1-\alpha)^3 \end{aligned} \quad \text{(VIII.24)}$$

Il découle de (VIII.23) que lors de la formation des molécules polymères par disproportionation, la part de molécules à x maillons diminue à mesure du prolongement de la chaîne polymère x. Au cours de la formation des molécules polymères par recombinaison, la distribution (VIII.24) atteint le maximum déterminé par la relation suivante:

$$\frac{d\omega_x}{dx} = \frac{d}{dx}(x+1)\alpha^{x-1} = 0$$

d'où

$$x_{\max} = \frac{1}{|\ln \alpha|} - 1$$

La figure 111 fait voir les distributions des masses moléculaires

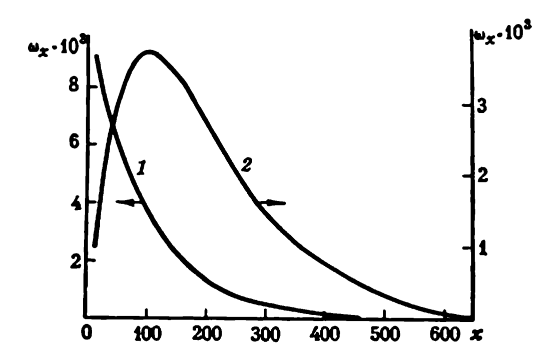


Fig. 111. Distribution des masses moléculaires au stade initial de la polymérisation, la probabilité de propagation de la chaîne étant de 0,99, lors de la formation des molécules polymères par disproportionation (*1*) et par recombinaison (*2*)

pour le cas où $\alpha = 0{,}99$. Ces distributions sont calculées à partir des relations (VIII.23) et (VIII.24).

§ 3. Polymérisation à ouverture du cycle

En règle générale, la polymérisation à ouverture du cycle se voit initier par des substances spécialement introduites dans le système (appelées initiateurs). On peut citer comme exemple la polymérisation de N-carboxyanhydrides des α-aminoacides, initiée par les additions d'amines. Au cours de l'addition du monomère sur le groupe amine de l'initiateur, il se produit l'ouverture du cycle, à l'extrémité de la molécule née apparaissant un nouveau groupe amine susceptible de se combiner avec une autre molécule monomère :

```
HN—CHR
 /    \
OC     CO + NH₂R' → NH₂—CHR—CO—NH—R' + CO₂
 \    /
   O
```

```
HN—CHR
 /    \
OC     CO + NH₂—CHR—CO—NH—R' →
 \    /
   O
```

$\rightarrow NH_2—CHR—CO—NH—CHR—CO—NH—R' + CO_2$, etc.

Si le nombre de molécules monomères est sensiblement supérieur au nombre des molécules d'initiateur (condition nécessaire pour obtenir les polymères à la masse moléculaire assez haute), la naissance de toutes les chaînes s'effectuera ordinairement au stade initial de la réaction et le nombre de chaînes polymères au cours de la réaction ne variera pas. La marche de la réaction se traduit en croissance des chaînes, autrement dit en augmentation de la masse moléculaire du polymère. Si le mélange réactionnel est exempt de toute impureté susceptible de bloquer les groupes réactifs situés à l'extrémité de chaîne en croissance, les chaînes ne cessent de croître jusqu'à la disparition complète du monomère. En ceci réside la distinction essentielle entre la polymérisation en question et la polymérisation radicalaire, dans laquelle les nouvelles chaînes naissent au cours de tout le processus, et le temps de croissance d'une chaîne isolée est court devant le temps de la réaction. De plus, au cours de la polymérisation radicalaire on n'observe pas d'augmentation sensible de la masse moléculaire du polymère.

Les lois analogues régissent la synthèse des polymères catalysée par des enzymes (la biosynthèse). Dans ce cas les monomères jouent le rôle de composés bifonctionnels, mais à cause du caractère spécifique accusé du catalyseur ce n'est qu'un seul groupement fonctionnel du monomère qui puisse entrer en interaction avec une extrémité déterminée de la chaîne polymère en croissance. Par exemple, la biosynthèse des polyribonucléotides à partir des diphosphates de nucléoside se déroule en présence de polynucléotide-phosphorylase, qui catalyse l'interaction du groupement terminal 3'-OH de la chaîne polynucléotidique avec la liaison pyrophosphate du monomère:

Au point de vue de la chimie cette réaction présente une polycondensation évoluant avec détachement du résidu acide phosphorique.

Néanmoins, le groupement pyrophosphate de l'extrémité opposée de la chaîne et le groupement 3′-OH de la molécule monomère sont inertes en présence d'un catalyseur donné, ce qui bloque la propagation de la chaîne à cette extrémité ainsi que les additions des chaînes — les réactions types de la polycondensation. La cinétique de la polymérisation et la distribution des masses moléculaires dans le polymère formé seront considérées en partant d'un exemple élémentaire, quand les réactivités envers le monomère de l'initiateur et des groupements actifs terminaux de la chaîne polymère en croissance de toute longueur sont égales et les vitesses d'addition du monomère sont proportionnelles aux concentrations des groupes attaqués. Dans ce cas en désignant par c_0 la concentration de l'initiateur et par c_x la concentration du polymère à x maillons monomères, on obtient un système d'équations différentielles décrivant la cinétique de la polymérisation:

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{dt} &= -fc_0 \\ \frac{dc_1}{dt} &= fc_0 - fc_1 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dc_x}{dt} &= fc_{x-1} - fc_x \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad \text{(VIII.25)}$$

Dans le cas élémentaire où l'addition du monomère sur la chaîne en croissance présente une réaction bimoléculaire, le facteur f est le produit de la constante de vitesse du second ordre par la concentration en monomère. Il est à noter cependant que ce facteur peut s'avérer plus complexe, tel est le cas où la propagation de la chaîne constitue une réaction catalytique. Dans la suite il nous importera seulement que ce facteur ne dépende pas de c_0 et c_x.

La vitesse de disparition du monomère est égale à

$$\frac{dm}{dt} = -f\sum_{x=0}^{\infty} c_x = -fc_0^0$$

c_0^0 étant la concentration initiale en initiateur, vu que le total des chaînes dans le système reste invariable tout au cours du processus et égal à la concentration initiale de l'initiateur. La diminution de concentration en monomère pendant le temps t est:

$$\Delta m = -c_0^0 \int_0^t f\,dt$$

et le degré de la polymérisation

$$p = -\frac{\Delta m}{c_0^0} = \int_0^t f\,dt$$

Si au lieu de t on introduit p en tant que variable indépendante dans le système d'équations différentielles (VIII.25), ce dernier sera réduit à

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{dp} &= -c_0 \\ \frac{dc_1}{dp} &= c_0 - c_1 \\ \frac{dc_2}{dp} &= c_1 - c_2 \\ &\cdots\cdots \\ \frac{dc_x}{dp} &= c_{x-1} - c_x \\ &\cdots\cdots \end{aligned} \qquad \text{(VIII.26)}$$

Les conditions initiales nécessaires pour intégrer le système sont : $c_0 = c_0^0$, $c_1 = c_2 = \ldots = c_x = \ldots = 0$ pour $p = 0$. Par l'intégration de la première équation du système on arrive à

$$c_0 = c_0^0 e^{-p}$$

En substituant les variables, on effectue aisément l'intégration de toutes les autres équations. En introduisant la variable

$$\xi_x = \frac{c_x}{c_0}$$

on obtient :

$$\frac{d\xi_x}{dp} = \frac{dc_x}{dp}\frac{1}{c_0} - \frac{dc_0}{dp}\frac{c_x}{c_0^2}$$

et en substituant dc_x/dp et dc_0/dp à l'aide des relations (VIII.26) :

$$\frac{d\xi_x}{dp} = (c_{x-1} - c_x)\frac{1}{c_0} + c_0\frac{c_x}{c_0^2} = \frac{c_{x-1}}{c_0} = \xi_{x-1}$$

Ainsi le système d'équations différentielles (VIII.25) se réduit à

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dp} &= 1 \\ \frac{d\xi_2}{dp} &= \xi_1 \\ &\cdots\cdots \\ \frac{d\xi_x}{dp} &= \xi_{x-1} \\ &\cdots\cdots \end{aligned}$$

L'intégration successive aux conditions initiales pour $p = 0$ donne :

$$\begin{aligned} \xi_1 &= p \\ \xi_2 &= \frac{1}{2}p^2 \\ &\cdots\cdots \\ \xi_x &= \frac{1}{x!}p^x \end{aligned}$$

d'où finalement

$$c_x = c_0^0 \frac{p^x}{x!} e^{-p} \quad \text{et} \quad \omega_x = \frac{p^x}{x!} e^{-p}$$

La concentration pondérale de molécules à x maillons monomères est égale à

$$g = c_0^0 \frac{p^x}{x!} e^{-p} (M_0 x + M_1)$$

M_0 étant la masse moléculaire d'un maillon de la chaîne et M_1, la masse moléculaire de l'initiateur.

La concentration pondérale totale est de

$$g = \sum_{x=0}^{\infty} g_x = \sum_{x=0}^{\infty} c_0^0 \frac{p^x}{x!} e^{-p} (M_0 x + M_1) =$$

$$= c_0^0 e^{-p} M_0 \sum_{x=0}^{\infty} \frac{p^x}{x!} x + c_0^0 e^{-p} M_1 \sum_{x=0}^{\infty} \frac{p^x}{x!}$$

Etant donné que

$$\sum_{x=0}^{\infty} \frac{p^x}{x!} = e^p$$

$$\sum_{x=0}^{\infty} \frac{p^x}{x!} x = \sum_{x=1}^{\infty} \frac{p^x}{x!} x = p \sum_{x=1}^{\infty} \frac{p^{x-1}}{(x-1)!} = pe^p$$

on a finalement :

$$g = c_0^0 (M_0 p + M_1)$$

et la distribution pondérale des masses moléculaires est égale à

$$\gamma_x = \frac{p^x}{x!} e^{-p} \frac{M_0 x + M_1}{M_0 p + M_1} \qquad \text{(VIII.27)}$$

La figure 112 représente les courbes de distribution des masses moléculaires, calculées à partir de (VIII.10) : la courbe *2* correspond à la polycondensation ou à la polymérisation radicalaire dans le cas de la rupture des chaînes par disproportionation et sans transfert de chaîne, et à partir de (VIII.27) : la courbe *1* correspond à la polymérisation à ouverture du cycle, le degré de polymérisation reste égal à $p = 100$ dans les deux cas. La figure 112 démontre que la distribution des masses moléculaires est sensiblement moindre en cas de la polymérisation à ouverture du cycle, autrement dit un polymère moins polydispersé provient d'une telle polymérisation.

§ 4. Cinétique de la destruction des polymères

A côté de la synthèse de polymères naturels et artificiels on voit se produire la destruction de polymères — leur transformation en monomères.

L'étude de la destruction de polymères biologiques — protides, acides nucléiques, cellulose, etc. — constitue la méthode fondamentale d'analyse de composition et de structure des polymères. La destruction des polymères sert à la production de monomères à partir des polymères naturels; tel est le cas de la formation des acides aminés et des nucléotides. L'étude de la cinétique et du mécanisme de la destruction des biopolymères en présence d'enzymes suscite aussi un grand intérêt expliqué par le fait qu'il s'agit alors d'importants éléments des échanges intervenant dans les êtres vivants.

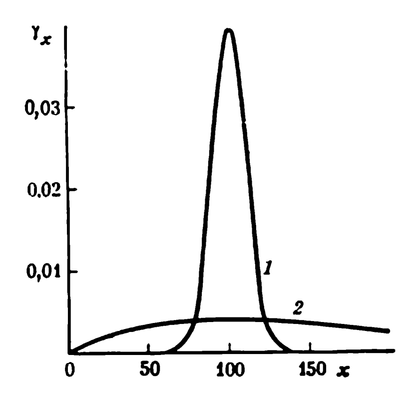


Fig. 112. Distribution pondérale des masses moléculaires pour le polymère résultant d'une polymérisation avec ouverture du cycle (*1*) ou d'une polycondensation (*2*), le degré de polymérisation étant égal à 100

Puisque tous les polymères naturels se forment par polycondensation, la destruction, étant le processus inverse, s'effectue par hydrolyse de ces polymères.

La destruction des polymères synthétiques est observée surtout en cours d'usage des articles en ces polymères. Dans ce cas l'intérêt particulier doit être porté à prévenir la destruction.

A titre d'exemple d'une dépolymérisation en chaîne thermique il faut citer la dépolymérisation du polyméthylméthacrylate. A une haute température le polyméthylméthacrylate produit la quantité quasi équivalente de son monomère de base, le méthylméthacrylate. Le caractère de chaîne de la réaction se manifeste par l'inhibition brutale du processus due à des petites additions d'inhibiteurs des réactions en chaîne. La naissance des chaînes résulte de la rupture d'une chaîne polymère, suivie de formation d'un radical libre. La décomposition de ce dernier provoque le détachement d'une molécule monomère, c.-à-d. qu'il se déroule la réaction inverse à celle de la croissance des chaînes:

$$\ldots-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot \rightarrow \ldots-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\cdot + CH_2=\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}$$

La décomposition s'accompagne de formation d'un nouveau radical libre, qui se distingue du radical initial par la longueur de la

chaîne. Ce nouveau radical détache à son tour une molécule monomère, et il en est ainsi jusqu'au moment où la molécule polymère se décompose complètement ou bien jusqu'au moment où la valence libre à l'extrémité de la chaîne polymère disparaît par transfert ou par rupture de la chaîne.

Dans le cas de la destruction oxydante l'apparition d'une valence libre sur un atome quelconque de carbone fait naître un radical peroxydé qui pourra s'isomériser en provoquant la rupture d'une chaîne suivant la réaction telle que

$$\ldots-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}}}-CH_2-\ldots+O_2\rightarrow\ldots-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle O-\dot{O}}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\ldots\rightarrow$$

$$\rightarrow\ldots-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle O-OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}}-\dot{C}H-\ldots\rightarrow\ldots-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow R\end{matrix}+\cdot\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}H-\ldots$$

Le radical libre polymère $\cdot CHOH-CHR-\ldots$ est susceptible d'arracher un atome H de la molécule polymère voisine, ce qui provoque l'oxydation et la rupture de la molécule et de ce fait un nouveau processus en chaîne se déclenche. Les lois cinétiques de la destruction thermique et oxydante coïncident en principe avec celles des réactions en chaîne d'oxydation et de cracking des hydrocarbures dont il était question dans le chapitre VII.

Ainsi, le paragraphe présent aura pour objet les lois cinétiques de l'hydrolyse des polymères. On a affaire ordinairement à trois types d'hydrolyse: hydrolyse acide, hydrolyse alcaline et hydrolyse enzymatique. Dans la majorité des cas l'hydrolyse s'effectue à n'importe quel point de la chaîne. En première approximation il peut être admis que la probabilité d'hydrolyse de la liaison ne dépend pas de la position de cette dernière dans la chaîne. Cette admission conduit à des règles relativement simples régissant les vitesses d'hydrolyse, la valeur du degré de polymérisation moyen et la distribution des masses moléculaires.

Soient la longueur moyenne de la chaîne polymère (degré de polymérisation moyen) égale à p et la concentration des molécules polymères égale à c. Puisque la molécule à p maillons contient $(p-1)$ liaisons, le nombre total de liaisons sera:

$$s = c\,(p-1) \qquad \text{(VIII.28)}$$

Du fait que l'hydrolyse présente une réaction du premier ordre d'après la concentration de liaisons, on obtient en vertu de (IV.23):

$$s = s_0 e^{-kt} = c_0\,(p_0-1)\,e^{-kt} \qquad \text{(VIII.29)}$$

où s_0, c_0, p_0 sont le nombre de liaisons, la concentration en polymère et le degré de polymérisation moyen à l'instant initial.

Le total de maillons monomères dans le système ne varie pas. Par conséquent,

$$cp = c_0 p_0 \qquad \text{(VIII.30)}$$

En substituant s dans (VIII.29) par l'intermédiaire de (VIII.28), on obtient la relation

$$c(p-1) = c_0 (p_0 - 1) e^{-kt}$$

ou, tenant compte de (VIII.30),

$$\frac{p-1}{p} = \frac{p_0 - 1}{p_0} e^{-kt}$$

d'où il s'ensuit que

$$-\ln \frac{p-1}{p} = -\ln \frac{p_0 - 1}{p_0} + kt \qquad \text{(VIII.31)}$$

La relation (VIII.31) traduit la dépendance du degré de polymérisation moyen vis-à-vis du temps. A titre d'exemple la figure 113 fait voir la dépendance du degré de polymérisation vis-à-vis du temps lors de l'hydrolyse du méthylcellulose (en coordonnées ln $[(p-1)/p]$, t). Conformément à (VIII.31), les points expérimentaux se rangent bien sur une droite.

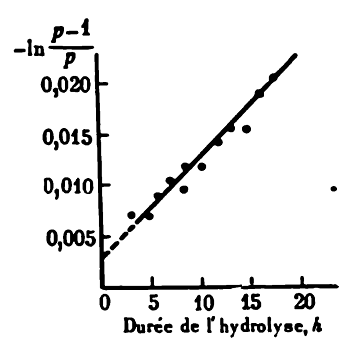


Fig. 113. Variation du degré de polymérisation p avec le temps lors de l'hydrolyse de la méthylcellulose par HCl concentré à 0 °C (selon Wohlfrohm, Sowden et Lassett)

La grandeur s/s_0 représente la part de liaisons conservées, donc $\alpha = 1 - s/s_0$ est la part de liaisons rompues, autrement dit la probabilité de rupture de la liaison. En vertu de (VIII.29) on obtient:

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \qquad \text{(VIII.32)}$$

La probabilité de formation d'une molécule polymère à x maillons monomères est déterminée de la manière suivante. Le polymère à x maillons est obtenu par rupture de la liaison au point éloigné de l'extrémité de la molécule à la distance de x maillons (x-ième liaison). De plus, une telle molécule peut se former par rupture simultanée de la 1-ière et de la $(x + 1)$-ième liaison, de la 2-ième et de la $(x + 2)$-ième liaison, de la $(p - x - 1)$-ième et de la $(p - 1)$-ième liaison. Finalement la $(p - x)$-ième liaison (autrement dit x-ième liaison si on compte de l'autre extrémité) peut se rompre elle aussi. Le premier et le dernier procédé impliquent la rupture d'une liaison et la conservation de $x - 1$ liaisons dans le polymère, les autres $p - x - 1$ procédés sont effectués par rupture de deux liaisons et par conservation de $x - 1$ liaisons. Comme la probabilité de conservation de la liaison est $1 - \alpha$, la probabilité de formation du polymère à x maillons sera:

$$\omega_x = 2\alpha (1-\alpha)^{x-1} + (p - x - 1)\alpha^2 (1-\alpha)^{x-1}$$

et du fait que la concentration initiale en molécules polymères est c_0, la concentration molaire en polymères à x maillons sera:

$$c_x = c_0\alpha(1-\alpha)^{x-1}[2+(p-x-1)\alpha] \qquad \text{(VIII.33)}$$

et la concentration pondérale sera:

$$g_x = c_0 M\alpha x(1-\alpha)^{x-1}[2+(p-x-1)\alpha]$$

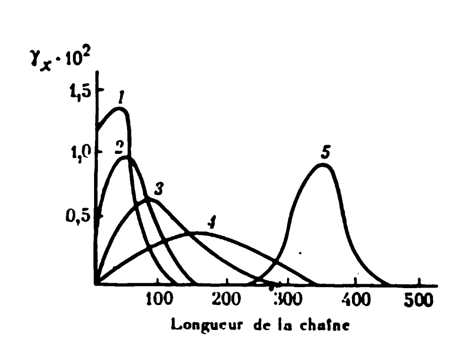


Fig. 114. Courbes expérimentales traduisant la distribution pondérale des masses moléculaires pour des taux d'hydrolyse différents (pour des degrés de polymérisation p différents) de l'acétylcellulose (selon Grassy):

1 — $p = 31$; 2 — $p = 54$; 3 — $p = 100$; 4 — $p = 158$; 5 — $p = 350$ (l'acétylcellulose de départ)

Fig. 115. Distribution pondérale des masses moléculaires pour des taux d'hydrolyse différents d'un polymère présentant un degré de polymérisation initial $p = 350$, distribution calculée à partir de (VIII.34):

1 — $p = 31$; 2 — $p = 54$; 3 — $p = 100$; 4 — $p = 150$

où M est la masse moléculaire d'un maillon isolé du monomère. Etant donné que le poids sommaire de tous les résidus monomères est c_0Mp, la part pondérale de polymères à x maillons sera:

$$\gamma_x = \alpha\frac{x}{p}(1-\alpha)^{x-1}[2+(p-x-1)\alpha] \qquad \text{(VIII.34)}$$

En substituant (VIII.32) dans (VIII.33), on exprime la concentration en polymères à x maillons comme fonction du temps:

$$c_x = c_0(1-e^{-kt})e^{-(x-1)kt}[2+(p-x-1)(1-e^{-kt})]$$

L'équation (VIII.34) traduit nettement le caractère de la variation de la distribution des masses moléculaires au cours de la dépolymérisation. En général la différence entre les données expérimentales et les courbes calculées à partir de (VIII.34) résulte de la hétérogénéité du polymère initial, autrement dit de la présence de la distribution initiale des masses moléculaires dans le polymère de départ.

A titre d'exemple illustratif les figures 114 et 115 représentent les courbes de distribution des masses moléculaires, obtenues au cours des expériences et calculées à partir de (VIII.34) lors de l'hydrolyse de l'acéthylcellulose.

CHAPITRE IX

CERTAINS ASPECTS DE LA CINÉTIQUE DES RÉACTIONS EFFECTUÉES DANS LES CONDITIONS NON ISOTHERMIQUES

Les lois cinétiques de différentes réactions chimiques, dont il était question dans les chapitres IV-VIII, concernent les transformations intervenant dans les conditions isothermiques. De telles conditions sont observées au cours de la plupart de processus technologiques ou de recherches de laboratoire (si le vase réactionnel se trouve placé dans le thermostat), ainsi que dans les phénomènes biologiques.

De plus, la pratique chimique connaît une quantité de processus effectués à température variable. Nombre de réactions sont suivies de dégagement ou d'absorption de la chaleur. Quelque parfait que soit le régime d'extraction de chaleur, la chaleur dégagée au cours d'une réaction exothermique ne disparaît pas momentanément de même que la chaleur nécessaire au déroulement de la réaction endothermique ne sait pas venir instantanément. Pour cette raison, toute réaction exothermique s'accompagnera d'échauffement et toute réaction endothermique sera suivie de refroidissement.

A une extraction suffisante de chaleur l'échauffement observé au cours de la réaction exothermique est négligeable et de ce fait il n'influe pas sensiblement sur la vitesse de la réaction. En effectuant les mesures de petits échauffements, on procède à la méthode de la détermination de la vitesse de la réaction, et, en certains cas, on réussit à caractériser le mécanisme réactionnel.

A une extraction insuffisante de chaleur la réaction exothermique est suivie d'un échauffement considérable. Cet échauffement ainsi que son effet sur la vitesse et le sens de la réaction seront pris en considération lors des calculs des réacteurs industriels. L'élévation de température fait accélérer la vitesse de la réaction qui peut atteindre de très grandes valeurs correspondant déjà à un régime explosif : il pourra se produire une inflammation thermique (une explosion thermique) du mélange réactionnel.

Jusqu'à présent il était question de la perturbation des conditions isothermiques conditionnée par le dégagement ou de l'absorption de chaleur au cours de la réaction chimique. Parfois il s'avère utile

de modifier par intention les conditions thermiques au cours de la réaction chimique.

Ainsi à des températures élevées ($T > 2\,000$ °K) dans le mélange $N_2 + O_2$ on voit se former une quantité considérable de NO lors du déroulement de la réaction

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

Cette réaction est endothermique ($\Delta H = 43$ kcal/mole), alors la diminution de température fait baisser la concentration équilibrée thermodynamiquement en NO. Afin de conserver l'oxyde d'azote formé à des températures très élevées, il est nécessaire de refroidir brusquement le mélange gazeux (la trempe). Si le refroidissement s'effectue insuffisamment vite, alors, à des températures intermédiaires dans le cas où la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote en N_2 et en O_2 reste encore grande et où l'équilibre se trouve complètement déplacé à gauche, tout l'oxyde d'azote sera décomposé à fond. Si le refroidissement est effectué suffisamment vite, autrement dit si la réaction se déroule dans les conditions loin d'être isothermiques, seulement une quantité négligeable de NO réussit à se décomposer en N_2 et en O_2.

§ 1. Lois cinétiques des réactions intervenant dans les conditions non isothermiques pour une loi de variation donnée de température

Résoudre le problème direct, c.-à-d. établir l'équation de la courbe cinétique de la réaction pour une loi de variation donnée de température dans le cas où tous les paramètres cinétiques de tous les stades sont connus pour un certain intervalle de température, fera l'objet du paragraphe présent. Résoudre le problème inverse, c.-à-d. déduire l'équation cinétique du processus et déterminer ses paramètres cinétiques dans les conditions non isothermiques, se voit rarement employer.

Dans le cas général le système d'équations différentielles correspondant à une réaction complexe effectuée dans les conditions non isothermiques et ayant S stades sera décrit de la même façon que celui correspondant à un processus isothermique, c.-à-d. sous forme de (V.4), étant donné que les paramètres k_1, k_{-1}, . . ., k_S, k_{-S} faisant partie de ce système et, donc, tous les deuxièmes membres des équations sont des fonctions du temps:

$$\frac{d[X_n]}{dt} = \sum_{s=1}^{S} x_{ns} v_s =$$

$$= f_n \{k_1 [T(t)],\ k_{-1} [T(t)],\ \ldots,\ k_S [T(t)],\ k_{-S} [T(t)],\ [X_1],\ \ldots,\ [X_N]\}$$

Ce fait rend sensiblement plus complexe l'intégration du système d'équations différentielles, sans créer cependant des complications

majeures, car la résolution est toujours obtenue par l'intégration numérique du système d'équations différentielles ordinaires.

On peut admettre certaines simplifications pour le cas des réactions du premier et du second ordre. L'équation différentielle d'une réaction réversible du premier ordre sera:

$$\frac{dx}{dt}=k\,[\mathrm{A}]_0-k'\,[\mathrm{B}]_0-(k+k')\,x$$

Les constantes de vitesse peuvent être décrites comme fonctions de la température (et du temps) à l'aide de l'équation d'Arrenius:

$$\frac{dx}{dt}=k_0\,[\mathrm{A}]_0\,e^{-\frac{E}{RT(t)}}-k_0'\,[\mathrm{B}]_0\,e^{-\frac{E'}{RT(t)}}-\left(k_0e^{-\frac{E}{RT(t)}}+k_0'e^{-\frac{E'}{RT(t)}}\right)x$$

C'est une équation linéaire hétérogène aux coefficients variables, qui ultérieurement sera réduite à

$$\frac{dx}{dt}=a_0\,(t)-a_1\,(t)\,x \tag{IX.1}$$

où

$$a_0\,(t)=k_0\,[\mathrm{A}]_0\,e^{-\frac{E}{RT(t)}}-k_0'\,[\mathrm{B}]_0\,e^{-\frac{E'}{RT(t)}}$$

$$a_1\,(t)=k_0e^{-\frac{E}{RT(t)}}+k_0'e^{-\frac{E'}{RT(t)}}$$

Par l'intégration de l'équation (IX.1) on obtient la résolution générale:

$$x=e^{-\int\limits_0^t a_1(u)du}\int\limits_C^t a_0\,(v)\,e^{\int\limits_0^v a_1(u)du}\,dv$$

où u, v sont des variables d'intégration, C une constante arbitraire. Pour les conditions initiales $x=0$ à $t=0$ il s'ensuit que $C=0$ et alors

$$x=e^{-\int\limits_0^t a_1(u)du}\int\limits_0^t a_0\,(v)\,e^{\int\limits_0^v a_1(u)du}\,dv$$

Dans ce cas, la résolution du problème direct dépend uniquement de la détermination numérique des intégrales.

Il en est de même en ce qui concerne les réactions du deuxième ordre, dont l'équation différentielle peut être écrite comme suit:

$$\frac{dx}{dt}=b_0\,(t)+b_1\,(t)\,x+b_2\,(t)\,x^2 \tag{IX.2}$$

où $b_0(t)$, $b_1\,(t)$, $b_2\,(t)$ sont les fonctions des concentrations initiales des corps réagissants et des constantes de vitesse k et k' des réactions directe et inverse. Du fait que ces dernières dépendent de la tempé-

rature, qui varie au cours du temps suivant la loi $T(t)$, on peut conclure que $b_0(t)$, $b_1(t)$ et $b_2(t)$ sont des fonctions du temps.

L'équation (IX.2) est une équation de Riccatti et de ce fait elle ne peut être intégrée que de façon numérique. Par l'intégration numérique on obtient une solution particulière aux conditions initiales déterminées. Cependant pour le cas de l'équation de Riccatti trois solutions particulières suffisent. Des solutions obtenues provient la solution générale à une constante arbitraire. A cette fin on se sert de la corrélation reliant n'importe quelles quatre solutions particulières de l'équation x_1, x_2, x_3 et x:

$$\frac{(x_1-x_2)(x_3-x)}{(x_1-x_3)(x_2-x)}=C \qquad \text{(IX.3)}$$

où C est une constante arbitraire. La corrélation (IX.3) découle aisément de l'équation (IX.2) si l'on y substitue successivement x_1, x_2, x_3 et x, étant donné que toute paire de solutions de l'équation x_1 et x_2, par exemple, fournit:

$$\frac{1}{x_1-x_2}\frac{d(x_1-x_2)}{dt}=b_1(t)+b_2(t)(x_1+x_2)$$

D'où

$$\frac{d\ln(x_1-x_2)}{dt}+\frac{d\ln(x_3-x)}{dt}-\frac{d\ln(x_1-x_3)}{dt}-\frac{d\ln(x_2-x)}{dt}=0$$

En intégrant la dernière relation, on obtiendra l'équation (IX.3). En résolvant (IX.3) par rapport à x, il est possible de l'exprimer en tant qu'une fonction explicite de trois solutions particulières et d'une constante arbitraire:

$$x=\frac{(x_1-x_2)x_3-C(x_1-x_3)x_2}{x_1-x_2-C(x_1-x_3)} \qquad \text{(IX.4)}$$

A titre d'exemple on peut étudier la cinétique de la décomposition de l'oxyde d'azote réalisée par refroidissement du mélange N_2+O_2 contenant NO en concentration équilibrée initiale $\overline{[NO]}_{T_0}$.

Le problème sera résolu pour le cas où le refroidissement du système s'effectue suivant la loi:

$$1/T = 1/T_0 + at \qquad \text{(IX.5)}$$

Cette loi décrit assez exactement la chute de température lors des expériences sur le refroidissement brusque (la trempe) du mélange N_2+O_2 renfermant NO.

Ayant supposé que $[N_2]$, $[O_2] \gg [NO]$, Zeldovitch, Sadovnikov et Frank-Kaménetski ont résolu le problème, la variation de concentrations de N_2 et de O_2 due à la décomposition partielle de NO étant négligée.

L'équation différentielle pour NO sera:

$$\frac{d[NO]}{dt}=k'[O_2][N_2]-2k[NO]^2$$

En tenant compte de ce que $k'/2k$ est une constante d'équilibre K de la synthèse de NO à partir de N_2 et de O_2, on peut transformer l'équation pour NO en

$$\frac{d[NO]}{dt}=2k(K[O_2][N_2]-[NO]^2)$$

La corrélation suivante relie les concentrations équilibrées de NO, N_2 et O_2:

$$K=\frac{[\overline{NO}]^2}{[\overline{N}_2][\overline{O}_2]}$$

Du fait que $[O_2]$ et $[N_2]$ varient peu à la suite de la décomposition de NO, on peut estimer que $[O_2]\approx[\overline{O_2}]$, $[N_2]\approx[\overline{N_2}]$. Alors

$$K[O_2][N_2]\approx[\overline{NO}]^2$$

et, par conséquent,

$$\frac{d[NO]}{dt}=2k([\overline{NO}]^2-[NO]^2) \tag{IX.6}$$

De sorte que

$$k=k_0e^{-\frac{E}{RT}}=k_0e^{-\frac{E}{RT_0}}e^{-\frac{E}{R}at}=k_{T_0}e^{-\frac{E}{R}at}$$

et

$$[\overline{NO}]^2=K[N_2][O_2]=K_{T_0}e^{-\frac{Q}{R}at}[N_2][O_2]=[\overline{NO}]^2_{T_0}e^{-\frac{Q}{R}at}$$

(où E est l'énergie d'activation de la décomposition de NO ; Q, l'effet thermique de la décomposition de NO ; T_0 fait voir que les valeurs de k, K $[\overline{NO}]$ sont prises à la température T_0), de ce fait la variation de [NO] est décrite par l'équation différentielle suivante:

$$\frac{d[NO]}{dt}=2k_{T_0}e^{-\frac{E}{R}at}\left([\overline{NO}]^2_{T_0}e^{-\frac{Q}{R}at}-[NO]^2\right)$$

Du fait que la résolution de l'équation de type Riccatti nécessite l'expression numérique de trois solutions particulières, il convient de la ramener à la forme ne contenant pas les paramètres tels que k_{T_0}, a et $[\overline{NO}]_{T_0}$. La solution obtenue alors serait valable à n'importe quelle température initiale et à n'importe quelle vitesse de refroidissement (c.-à-d. à n'importe quelle valeur de a), dans ce cas il faut faire une substitution des variables:

$$e^{-\frac{Q}{R}at}=\beta\xi^2;\quad [NO]=\alpha\eta \tag{IX.7}$$

où α et β sont des paramètres non déterminés.

En dérivant la première des corrélations (IX.7), on obtient:

$$2\beta\xi\,d\xi=-\frac{Q}{R}ae^{-\frac{Q}{R}at}dt=-\frac{Q}{R}a\beta\xi^2\,dt$$

D'où

$$dt=-\frac{2R}{Qa\xi}d\xi$$

$$e^{-\frac{E}{R}at}=\left(e^{-\frac{Q}{R}at}\right)^{\frac{E}{Q}}=\beta^{\frac{E}{Q}}\xi^{\frac{2E}{Q}}$$

Par la substitution de nouvelles variables dans (IX.6) on établit une nouvelle équation

$$\frac{d\eta}{d\xi}=-\frac{2R}{Qa\xi\alpha}2k_{T_0}\beta^{\frac{E}{Q}}\xi^{\frac{2E}{Q}}([\overline{NO}]^2_{T_0}\beta\xi^2-\alpha^2\eta^2)$$

Si l'on cherche à obtenir le minimum de paramètres, il vaut mieux de choisir α et β de telle façon qu'elles obéissent aux relations

$$[\overline{NO}]^2_{T_0}\beta=\alpha^2$$

$$\frac{2R}{Qa}\,2k_{T_0}\beta^{\frac{E}{Q}}\alpha=1$$

Des relations mentionnées il découle que

$$\beta^{\frac{E}{Q}+\frac{1}{2}}=\frac{Qa}{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}$$

$$\alpha=[\overline{NO}]_{T_0}\left(\frac{Qa}{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}\right)^{\frac{1}{\frac{2E}{Q}+1}}$$

Pour de telles variables sans dimension l'équation (IX.6) se transforme en

$$\frac{d\eta}{d\xi}=\xi^{\frac{2E}{Q}-1}(\eta^2-\xi^2) \qquad \text{(IX.8)}$$

Cette dernière équation ne contient qu'un seul paramètre E/Q déterminé par la nature de la réaction, et non par les conditions de son déroulement.

Du fait que l'énergie d'activation de la décomposition de NO $E = 82$ kcal/mole et que la chaleur de la décomposition $Q = 43$ kcal/mole, on peut estimer avec une certaine approximation que $E/Q = 2$. Alors les grandeurs sans dimension ξ et η seront:

$$\xi=e^{-\frac{Qat}{2R}}\left(\frac{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}{Qa}\right)^{1/5} \qquad \text{(IX.9)}$$

$$\eta=\frac{[NO]}{[\overline{NO}]_{T_0}}\left(\frac{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}{Qa}\right)^{1/5} \qquad \text{(IX.10)}$$

et l'équation différentielle (IX.8) deviendra:

$$\frac{d\eta}{d\xi}=\xi^3(\eta^2-\xi^2) \qquad \text{(IX.11)}$$

L'intégration de cette équation se fait pour les conditions initiales

$$\eta=\left(\frac{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}{Qa}\right)^{1/5}\frac{[NO]_0}{[\overline{NO}]_{T_0}}=\eta_0 \qquad \text{(IX.12)}$$

pour

$$\xi=\left(\frac{4k_{T_0}R\,[\overline{NO}]_{T_0}}{Qa}\right)^{1/5}=\xi_0$$

(car à $t = 0$ $[NO] = [NO]_0$).

Afin de trouver la solution générale de l'équation (IX.11), il est nécessaire de déterminer trois solutions particulières η_1, n_2 et η_3. Par exemple, la solution $\eta_1(\xi)$ peut servir de solution particulière qui satisfait aux conditions initiales $\eta = 1$ à $\xi = 0$, l'autre solution particulière sera $\eta_2(\xi)$ qui répond aux conditions initiales $\eta = 0$ à $\xi = 0$, la troisième solution particulière répondant aux conditions $\lim\limits_{\xi \to \infty} (\eta/\xi) = 1$. Cette dernière peut se trouver dans l'intervalle $(2, \infty)$ si l'on développe η en série:

$$\eta = \xi \left(1 + \frac{a_1}{\xi^5} + \frac{a_2}{\xi^{10}} + \ldots\right)$$

et ensuite, du fait que la valeur de η est connue pour $\xi = 2$, on trouve η par intégration numérique pour $\xi < 2$.

La figure 116 représente les graphiques des fonctions $\eta_1(\xi)$, $\eta_2(\xi)$, $\eta_3(\xi)$.

La solution générale de l'équation (IX.11) est:

$$\eta(\xi) = \frac{[\eta_1(\xi) - \eta_2(\xi)]\, \eta_3(\xi) - C\, [\eta_1(\xi) - \eta_3(\xi)]\, \eta_2(\xi)}{\eta_1(\xi) - \eta_2(\xi) - C\, [\eta_1(\xi) - \eta_3(\xi)]} \quad \text{(IX.13)}$$

la constante arbitraire C, conformément à (IX.3), étant égale à

$$C = \frac{[\eta_1(\xi_0) - \eta_2(\xi_0)]\, [\eta_3(\xi_0) - \eta_0]}{[\eta_1(\xi_0) - \eta_3(\xi_0)]\, [\eta_2(\xi_0) - \eta_0]} \quad \text{(IX.14)}$$

Fig. 116. Solutions particulières $\eta_1(\xi)$ (*1*); $\eta_2(\xi)$ (*2*); $\eta_3(\xi)$ (*3*) de l'équation (IX.13)

Les relations (IX.13)-(IX.14) et les relations (IX.9), (IX.10) et (IX.12), qui déterminent les variables sans dimension ξ et η ainsi que les grandeurs ξ_0 et η_0 à partir des conditions initiales et les paramètres du système, permettent de calculer la courbe cinétique de décomposition de l'oxyde d'azote.

Pour illustrer un emploi possible des relations mentionnées allons voir le problème suivant: déterminer la quantité de NO qui reste dans le système, si l'air pris à la température ambiante et sous une pression de 200 mm Hg a été chauffé jusqu'à 2500 °K et porté à l'état d'équilibre thermodynamique après quoi il a été refroidi suivant (IX.5), a étant 10^{-3},

$$1/T = 1/T_0 + 10^{-3}\, t$$

Dans ce cas les concentrations de N_2 et de O_2 seront:

$$N_2 = 200 \cdot 0{,}8 \frac{1}{62T} = 200 \cdot 0{,}8 \frac{1}{62 \cdot 300} = 8{,}6 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$O_2 = 200 \cdot 0{,}2 \frac{1}{62T} = 200 \cdot 0{,}2 \frac{1}{62 \cdot 300} = 2{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

(le facteur $1/62\, T$ est mis en jeu en vue de passer des millimètres Hg aux moles par litre).

La constante de vitesse de la réaction est décrite par

$$K = 21{,}3 e^{-\frac{43\,000}{RT}}$$

et la constante de vitesse de la décomposition de NO est:

$$k = 5{,}4 \cdot 10^{12} e^{-\frac{86\,000}{RT}} \text{ l/mole·s}$$

Donc,

$$[\overline{NO}]_{T_0} = \sqrt{21{,}3 e^{-\frac{43\,000}{2 \cdot 2500}} \cdot 8{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}15 \cdot 10^{-3}} = 2{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

$$k_{T_0} = 5{,}4 \cdot 10^{12} e^{-\frac{86\,000}{2 \cdot 2500}} = 1{,}56 \cdot 10^{5} \text{ l/mole·s}$$

Et conformément à (IX.12),

$$\xi_0 = \left(\frac{4 \cdot 1{,}56 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-4}}{43\,000 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/5} = (7{,}55)^{1/5} = 1{,}5$$

Du fait qu'au début du processus de refroidissement le système était en équilibre, $[NO]_0 = [\overline{NO}]_{T_0}$, donc

$$\eta_0 = \xi_0 = 1{,}5$$

Comme le démontrent les graphiques des fonctions $\eta_1(\xi)$, $\eta_2(\xi)$, $\eta_3(\xi)$, représentés fig. 116, les valeurs de ces fonctions observées pour $\xi = 1{,}5$ sont respectivement $\eta_1(1{,}5) = 0{,}40$; $\eta_2(1{,}5) = -1{,}25$; $\eta_3(1{,}5) = 1{,}55$. Il en résulte en conformité avec (IX.14) que

$$C = \frac{1{,}65 \cdot 0{,}05}{(-1{,}15) \cdot (-2{,}75)} = 0{,}03$$

Par définition $\xi = 0$ dans le cas où $t = \infty$. Ainsi, selon (IX.13), si $\eta_1 = 1$; $\eta_2 = 0$; $\eta_3 = 1{,}06$ pour $\xi = 0$:

$$\eta_{t=\infty} = \eta(0) = \frac{1{,}06}{1 + 0{,}06C} \approx 1{,}06$$

Donc, dans le cas considéré

$$\frac{[NO]}{[\overline{NO}]_{T_0}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1{,}06}{1{,}5} = 0{,}71$$

Il est à noter que la loi de refroidissement (IX.5) selon laquelle $T \to 0$ pour $t \to \infty$ n'est valable qu'à partir de $T = 0$. On ne fait appel à cette loi que pour des températures assez hautes, ce qui n'influe pas cependant sur les résultats des calculs, car à de basses températures ($T < 1\,000$ °K) la vitesse de décomposition de NO devient infiniment faible, pour cette raison, la loi qui régirait le refroidissement dans cet intervalle de température n'a pas d'importance.

§ 2. Lois cinétiques de la réaction intervenant dans les conditions non isothermiques à un régime préétabli de dégagement et d'extraction de chaleur

En cas de réactions des types simples les conditions non isothermiques pour une loi de variation donnée de température impliquent une intégration numérique d'une équation différentielle.

Le problème de la détermination de la concentration des constituants de la réaction en tant que fonctions du temps s'avère sensiblement plus compliqué dans le cas où les conditions non isothermiques

résultent du dégagement ou de l'absorption de chaleur au cours de la réaction chimique, puisque le type de la fonction $T(t)$ est alors inconnu. Certaines suppositions à l'égard du caractère du dégagement et de l'extraction de chaleur rendent nécessaire l'intégration de l'équation aux dérivées partielles en vue de résoudre le problème en question.

Si la chaleur est dégagée uniformément dans tout le volume du vase réactionnel et dans ce volume est soutenue la même température (par agitation énergique du mélange réactionnel par exemple), la variation de température est définie comme le quotient de la variation de chaleur dans le système par sa capacité thermique C:

$$\frac{dT}{dt}=\frac{dQ}{dt}\frac{1}{C}$$

La variation de la quantité de chaleur dans le système est alors égale à la quantité de chaleur dégagée au cours de la réaction moins la quantité de chaleur perdue par les parois du vase réactionnel.

Dans le cas où q_i est l'effet thermique de l'i-ième réaction, en kcal/mole, et v_i, la vitesse de cette réaction, en mole/l·s, le dégagement global de chaleur par unité de temps sera $V\Sigma v_i q_i$ kcal, où V est le volume du réacteur, exprimé en litres, ou $V\Sigma v_i q_i$ cal, où V est le volume du réacteur, exprimé en centimètres cube.

La quantité de chaleur extraite par unité de temps est $\alpha(T-T_0)S$, où α est le coefficient de transfert de chaleur; T, la température du mélange réactionnel; T_0, la température ambiante; S, la surface intervenant dans le processus d'extraction de chaleur.

Si C est exprimé en cal/°C, alors $C = c\rho V$, où c est la chaleur spécifique en cal/g·degré; ρ, densité en g/cm³. Donc,

$$\frac{dT}{dt}=\frac{\Sigma v_i q_i}{\rho c}-\frac{\alpha(T-T_0)}{\rho c}\frac{S}{V} \qquad \text{(IX.15)}$$

Du fait que v_i dépendent des concentrations des constituants de la réaction et de la température, l'équation (IX.15) est non linéaire par rapport à T et doit donc se compléter de système d'équations différentielles décrivant la cinétique de la réaction.

Dans le cas le plus simple, celui de la réaction du premier ordre se déroulant sans changement de capacité thermique, la cinétique de la réaction obéit au système suivant d'équations différentielles:

$$\frac{dx}{dt}=k_0e^{-\frac{E}{RT(t)}}([A]_0-x)$$

$$\frac{dT}{dt}=\frac{1}{\rho c}\left[k_0qe^{-\frac{E}{RT}}([A]_0-x)-\alpha(T-T_0)\frac{S}{V}\right]$$

c.-à-d. au système de deux équations différentielles non linéaires, qui ne peut être intégré par quadratures.

Faute d'agitation du mélange réactionnel et à condition que le transfert de chaleur des couches internes du mélange aux parois du

vase réactionnel s'effectue essentiellement par conductibilité thermique; dans le cadre du système réagissant apparaît un champ de températures, c.-à-d. que la température d'un point donné est fonction non seulement du temps mais également des coordonnées de ce point. Dans ce cas on fait appel à l'équation de la conductibilité thermique qui est une équation aux dérivées partielles.

En vertu de la loi fondamentale de la conductibilité thermique la quantité de chaleur transportée à travers une unité de surface par unité de temps est proportionnelle au gradient de température dans le sens perpendiculaire à la surface. Le coefficient de proportionnalité s'appelle coefficient de conductibilité thermique. Sous forme vectorielle la loi peut être écrite comme suit:

$$\vec{q} = -\lambda \operatorname{grad} T$$

où $\vec{q}$ est le vecteur flux de chaleur.

Par analogie avec le cas de diffusion dont il était question au § 1 du chapitre VII, on peut faire ressortir que la variation de la quantité de chaleur par unité de volume est égale à la propagation du flux de chaleur, prise avec le signe moins, plus la quantité de chaleur dégagée dans le cadre dudit volume. Si dans un volume a lieu une réaction exothermique, cette quantité est donnée comme vq et donc

$$\frac{1}{V}\frac{\partial Q}{\partial t} = -\operatorname{div}\vec{q} + vq = \lambda\Delta T + vq$$

où Δ est l'opérateur de Laplace:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

D'où il vient:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c}\Delta T + \frac{qv}{\rho c} \qquad \text{(IX.16)}$$

Du fait de la différence des températures la réaction chimique se déroule à une vitesse différente pour les différentes zones du mélange réactionnel, ce qui fait apparaître des gradients de concentration et, par conséquent, la diffusion. Pour cette raison, en vertu de (VII.11), on obtient pour le constituant A de la réaction:

$$\frac{\partial [\mathrm{A}]}{\partial t} = D_{\mathrm{A}}\Delta [\mathrm{A}] + v$$

En cas d'une réaction du premier ordre le système d'équations différentielles qui décrit la cinétique d'une transformation non

isothermique se présente sous forme de

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \Delta [A] - k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \Delta [B] + k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T + \frac{q k_0}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

c.-à-d. qu'il représente un système très complexe d'équations différentielles non linéaires aux dérivées partielles.

Il s'ensuit qu'écrire les systèmes d'équations différentielles traduisant la cinétique des réactions non isothermiques s'avère assez simple, tandis que ces systèmes, eux-mêmes, se trouvent être extrêmement complexes et leur intégration tombe sur de notables difficultés mathématiques même quand il est question des cas élémentaires.

L'intégration des équations de type (IX.15) et (IX.16) se trouve sensiblement facilitée, si la vitesse de la réaction v reste constante au cours d'un certain laps de temps. Ainsi, dans de très bonnes conditions d'extraction de chaleur l'élévation de température dans la zone réactionnelle dans une réaction exothermique n'est pas considérable et la vitesse du processus est déterminée par la température des parois du vase. Quoique de telles réactions ne soient pas nombreuses, nous allons envisager les mesures de petits échauffements pour les systèmes agités et non agités, car il en découle un procédé commode de la détermination de la vitesse de la réaction et parfois même de son mécanisme.

Prenons la fonction

$$\delta T = T - T_0$$

égale à zéro à $t = 0$ et posons que dans le cadre du système a lieu une seule réaction exothermique à l'effet thermique q, alors l'équation (IX.15) pour les systèmes agités peut être écrite comme suit:

$$\frac{d\delta T}{dt} = \frac{vq}{\rho c} - \frac{\alpha S}{\rho c V} \delta T$$

Posons que l'échauffement est petit et que la vitesse de la réaction reste constante pendant un certain laps de temps, alors l'équation se trouve aisément intégrée:

$$\delta T = \frac{vqV}{\alpha S} \left(1 - e^{-\frac{\alpha S}{\rho c V} t}\right)$$

Ainsi, la grandeur δT à $t \to 0$ tend vers sa valeur limite

$$\overline{\delta T} = \frac{vqV}{\alpha S} \qquad \text{(IX.17)}$$

c.-à-d. que l'échauffement s'avère proportionnel à la vitesse et un régime thermique stationnaire s'établit dans le système, le temps

de son établissement étant :

$$t \sim \frac{\rho c V}{\alpha S}$$

Si ce temps est inférieur au temps de la transformation chimique, on peut admettre que la relation (IX.17) est respectée au cours de tout le processus, car la grandeur δT varie sans cesse en fonction de nouvelles valeurs de v. Si les grandeurs α (coefficient de transfert de chaleur) et q (effet thermique de réaction) sont déterminées pour le système en question, alors suivant la relation (IX.17) on procède directement à la mesure de la vitesse de la réaction à partir de la différence des températures du mélange réactionnel et du milieu ambiant.

Le régime thermique stationnaire rend plus simple la résolution de l'équation différentielle de la température dans le cas du système non agité. Nous citons ci-après cette résolution pour le cas d'un récipient cylindrique assez long. L'équation (IX.16) sera alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{qv}{\rho c}$$

(l'extraction de chaleur par la base du cylindre est négligeable, d'où le fait que la température est fonction seulement de la distance r de l'axe du cylindre).

Si le temps d'établissement du régime thermique stationnaire est petit devant la durée de la réaction, on peut admettre qu'au cours de tout le processus $\partial T/\partial t \approx 0$ et, de ce fait, le problème se limite à l'intégration de l'équation différentielle ordinaire

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dT}{dr} = -\frac{vq}{\lambda}$$

ce qui donne :

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{vq}{2\lambda} r + \frac{C_1}{r}$$

$$T = -\frac{vq}{4\lambda} r^2 + C_1 \ln r + C_2 \qquad \text{(IX.18)}$$

où C_1 et C_2 sont les constantes d'intégration.

Du fait que la température au milieu du récipient est une grandeur finie, $C_1 = 0$. La température des parois du récipient est pratiquement égale à la température ambiante T_0, car l'extraction de chaleur par les parois s'effectue beaucoup plus aisément que le transfert de chaleur des couches internes aux parois du récipient. Donc,

$$C_2 = \frac{vq}{4\lambda}\chi^2 + T_0$$

où χ est le rayon du cylindre. Alors (IX.18) peut être écrite comme suit :

$$T - T_0 = \delta T = \frac{vq}{4\lambda}(\chi^2 - r^2) \qquad \text{(IX.19)}$$

Etant donné que T est la température à l'axe du récipient et que $r = 0$, il vient :

$$\delta T = \frac{vq\chi^2}{4\lambda} \qquad \text{(IX.20)}$$

La mesure de δT est prise au cours de la réaction, si le long de l'axe et des parois on place des tubes capillaires aux thermocouples ultrasensibles, reliés suivant le schéma différentiel. En déterminant δT pour le cas de la réaction à l'effet thermique connu ou du mélange au coefficient de conductibilité thermique connu, on peut également obtenir la vitesse de la réaction.

A titre d'exemple on donne fig. 117 la courbe cinétique d'accumulation de l'hydroperoxyde et la courbe d'échauffement en cas de l'oxydation d'isobutane, quand cet échauffement est mesuré par le procédé mentionné. On voit qu'à la première étape de la réaction, quand l'accumulation de l'hydroperoxyde constitue le processus chimique essentiel, les deux courbes coïncident parfaitement. Notamment, au point d'inflexion de la courbe d'accumulation de l'hydroperoxyde correspond le maximum de la courbe d'échauffement. A ce point la vitesse se chiffre par 0,13 mm Hg/s, et l'échauffement $\delta T = 0{,}50$ °C. Puisque la réaction a lieu dans le récipient ayant le rayon de 1,5 cm l'effet thermique de la réaction constitue 21 kcal/mole, et $\lambda = 8 \cdot 10^{-5}$ kcal/cm·s·degré, alors selon (IX.20) on obtient

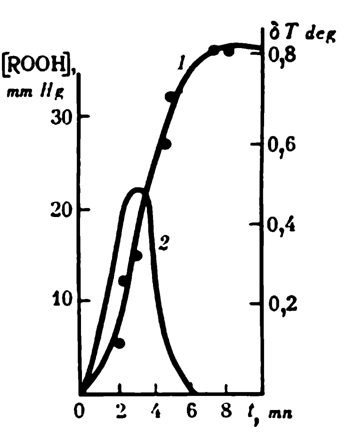


Fig. 117. Courbe cinétique traduisant l'accumulation de l'hydroxyperoxyde de terbutyle (*1*) et courbe de réchauffement du mélange réagissant (*2*) pour l'oxydation d'un mélange de 125 mm Hg d'*iso*-C_4H_{10}, 63 mm Hg de O_2 et 12 mm Hg de HBr à 180 °C (selon Babaéva, Maïzous et Emanuel)

$$\delta T = \frac{0{,}13 \cdot 21 \cdot 1{,}5^2}{62 \cdot T \cdot 4 \cdot 8 \cdot 10^{-5}} = 0{,}68\,^\circ\text{C}$$

ce qui correspond suffisamment bien à la valeur mesurée (le facteur $1/62\,T$ provient du passage des millimètres Hg aux moles par litre).

La mesure de l'échauffement lors de la réaction s'avère un procédé de choix si l'on cherche à évaluer le rôle des parois dans le processus en question (*méthode de calorimétrie séparée de Kovalski*). En effet, l'expression (IX.20) doit se vérifier si toute la chaleur est dégagée au cours d'un processus homogène. Par contre, si la réaction chimique et, par conséquent, le dégagement de chaleur ont lieu sur les parois, alors du fait de l'extraction intensive de chaleur la grandeur δT doit être voisine de zéro. La différence entre la valeur expéri-

mentale et la valeur calculée fait voir s'il s'agit d'un processus hétérogène ou homogène.

En cas des réactions de chaîne non ramifiées la calorimétrie en présence d'inhibiteurs permet d'établir si la naissance de chaînes est homogène ou hétérogène.

Si l'on introduit dans une réaction de chaîne non ramifiée, telle que

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

un inhibiteur quelconque, l'oxygène par exemple, qui est susceptible de rompre les chaînes suivant la réaction

$$Cl + O_2 + M \rightarrow ClO_2 + M$$

la vitesse de la réaction diminuera. En vertu de (IX.20) l'échauffement du mélange réactionnel, lui aussi, doit diminuer. De plus, si la réaction est purement homogène, δT doit décroître de façon proportionnelle à la baisse de la vitesse de la réaction. En même temps la quantité $\delta T/v = q\chi^2/4\lambda$ ne doit pas changer ou plus exactement elle peut varier seulement dans la mesure où l'addition d'inhibiteur fait varier la conductibilité thermique du mélange réactionnel.

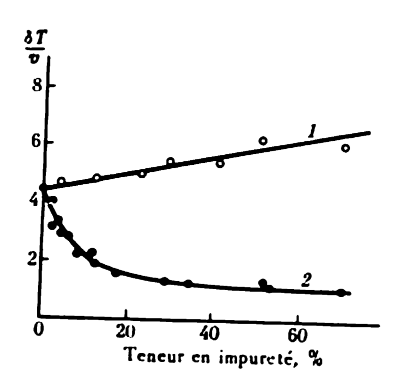


Fig. 118. Variation du rapport entre le réchauffement δT et la vitesse v de la réaction $H_2 + Cl_2$, effectuée en présence d'additions d'azote (*1*) et d'oxygène (*2*) à 310 °C (selon Markévitch)

Si la naissance de chaînes a lieu sur les parois, et que les concentrations en inhibiteur soient assez hautes, la longueur de la chaîne se réduit à tel point que les radicaux libres, apparus sur les parois à la suite de quelques stades du prolongement de la chaîne, vont disparaître déjà dans les zones périphériques du vase réactionnel. Autrement dit, la réaction se déroule essentiellement dans une zone circulaire étroite au voisinage des parois. Du fait que la longueur de la chaîne et, par conséquent, la largeur de la zone réactionnelle diminuent à mesure que la concentration en inhibiteur croît, la rupture des chaînes sur les parois fait alors diminuer le rapport $\delta T/v$ au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

La figure 118 représente la dépendance trouvée par voie expérimentale de $\delta T/v$ vis-à-vis de la teneur en O_2 du mélange intervenant dans la réaction

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

Le rapport $\delta T/v$ diminue sensiblement, bien que la dilution du mélange $H_2 + Cl_2$ avec l'oxygène fasse abaisser la conductibilité thermique de ce mélange, ce qui aurait dû provoquer une certaine croissance de ce rapport. Une telle croissance est en effet observée lors de la dilution du mélange $H_2 + Cl_2$ avec l'azote, qui, n'étant pas inhibiteur, est quand même susceptible de diminuer la conductibilité thermique du système ainsi que le fait l'oxygène. Toutes ces données témoignent nettement du fait que la naissance de chaînes dans la réaction

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

s'effectue sur les parois.

§ 3. Inflammation thermique

A la suite de l'extraction insuffisante de chaleur l'échauffement du mélange réactionnel devient notable à ce point qu'on ne peut plus négliger la variation de vitesse de la réaction due à l'échauffement. Si dans le système a lieu une réaction exothermique dont la vitesse dépend de la température en vertu de la loi d'Arrhenius, l'équation (IX.15) se présentera sous la forme suivante:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v_0 q}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha (T - T_0)}{\rho c} \frac{S}{V} \qquad \text{(IX.21)}$$

où ρ est la densité du mélange réactionnel (g/cm³); c, la chaleur spécifique (cal/g·degré; $v_0 \exp(-E/RT)$, la vitesse de la réaction (mole/l·s); q, l'effet thermique de réaction (kcal/mole); T_0, la température ambiante; α, le coefficient de transfert de chaleur du mélange réactionnel au milieu ambiant (cal/°C·cm²·s); S, la surface du vase réactionnel (cm²); V, le volume du vase réactionnel (cm³).

Vu qu'au moment initial $T = T_0$, la vitesse de la réaction croît d'abord. Si à mesure de l'élévation de température dT/dt tend à zéro, T tendra à une grandeur constante, c.-à-d. qu'un régime thermique stationnaire s'établira. Si dT/dt ne s'annule pas, la température et, par conséquent, la vitesse de la réaction augmenteront progressivement et l'*inflammation thermique* du mélange aura lieu. La théorie de l'inflammation thermique a été élaborée par Séménov.

A $T = T_0$ la dérivée dT/dt est positive. Si cette dérivée est une fonction décroissante de T, c.-à-d. que $d/dT\,(dT/dt) < 0$, et s'annule à une certaine valeur de $T > T_0$, un régime thermique stationnaire s'établira dans le système. Si à $T = T_0$ la grandeur $d/dT\,(dT/dt) > 0$, c.-à-d. que dT/dt augmente à mesure que s'élève T, la température du mélange réactionnel et, par conséquent, la vitesse de la réaction vont augmenter progressivement, ce qui conduira à une inflammation thermique.

Ainsi, avec une certaine approximation on peut écrire la condi-

tion d'inflammation thermique comme suit:

$$\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{dT}{dt}\right)\right]_{T=T_0} > 0 \qquad \text{(IX.22)}$$

En partant de l'expression (IX.21) pour dT/dt, on peut transformer la condition d'inflammation (IX.22) en

$$\frac{v_0 q}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT_0}} \frac{E}{RT_0^2} - \frac{\alpha}{\rho c} \frac{S}{V} > 0$$

ou

$$\frac{v_0 q E V}{\alpha S R T_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}} = \varphi(T_0) > 1$$

Si l'on introduit la variable

$$x = \frac{E}{RT_0}$$

on pourra écrire ce critère comme suit:

$$\frac{v_0 q V R}{\alpha S E} x^2 e^{-x} > 1$$

La fonction $F(x) = x^2 e^{-x}$ est une fonction décroissante de x pour $x > 2$, étant donné que

$$\frac{dF(x)}{dx} = -x^2 e^{-x} + 2x e^{-x} = x e^{-x}(2-x) < 0$$

Donc, $\varphi(T_0)$ est une fonction croissante de T_0, jusqu'à $T_0 = 2E/R$, c.-à-d. qu'il s'agit de températures très hautes (notons que pour $E = 10$ kcal/mole T_0 sera égale à 2500 °K, tandis que dans la plupart des réactions mises en jeu lors de l'étude de l'inflammation thermique $E > 10$ kcal/mole). De ce fait, à partir d'une certaine température T_{inf}, définie par la condition

$$\frac{v_0 q E V}{\alpha S R T_{\text{inf}}^2} e^{-\frac{E}{RT_{\text{inf}}}} = 1 \qquad \text{(IX.23)}$$

le système s'enflamme, à la température inférieure à T_{inf} l'inflammation n'a pas lieu, car un régime thermique stationnaire s'établit alors dans le système. La température T_{inf} s'appelle *point d'inflammation*. La relation (IX.23) peut également être présentée sous la forme suivante:

$$\lg \frac{v_0}{T_{\text{inf}}^2} - \lg \frac{\alpha S R}{q E V} = \frac{0{,}434 E}{R T_{\text{inf}}}$$

Si l'on connaît la loi cinétique suivant laquelle se déroule la réaction qui aboutit à l'inflammation thermique, la relation mentionnée permettra de définir E à partir de la dépendance du point d'inflammation vis-à-vis de la composition du mélange.

Par exemple, la décomposition de Cl_2O constitue une réaction

du deuxième ordre d'après Cl_2O. Alors

$$v_0 = k_0 [Cl_2O]^2 = k_0 p^2/R^2T^2$$

Dans ce cas l'expression (IX.24) à la suite de transformations non compliquées se ramène à la forme suivante:

$$\lg \frac{p}{T_{\text{inf}}^2} = \frac{1}{2} \lg \frac{\alpha S R^3}{q E k_0 V} + \frac{0{,}217E}{RT_{\text{inf}}}$$

La figure 119 représente dans les coordonnées $\lg (p/T_{\text{inf}}^2)$, $1/T_{\text{inf}}$ la dépendance du point d'inflammation de Cl_2O vis-à-vis de la pression, dépendance trouvée par voie expérimentale. La dépen-

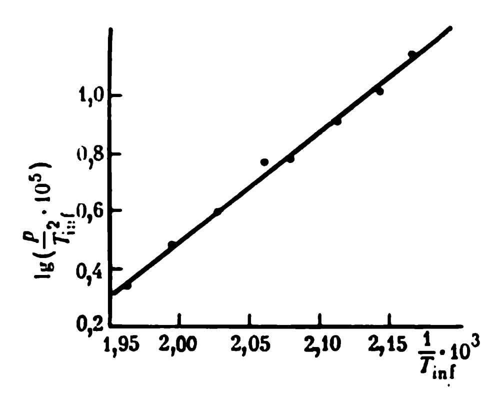


Fig. 119. Dépendance du point d'inflammation T_{inf} pour la décomposition de Cl_2O vis-à-vis de la pression p, en coordonnées $\lg (p/T_{\text{inf}}^2 - 1/T_{\text{inf}})$ (selon Zagouline)

dance linéaire entre $\lg (p/T_{\text{inf}}^2)$ et $1/T_{\text{inf}}$ s'exerce avec une bonne régularité. De l'inclinaison de la courbe obtenue découle que $E =$ $= 22$ kcal/mole. Cette valeur s'entend bien avec celle obtenue à partir des mesures cinétiques.

Le calcul du point d'inflammation s'avère possible dans le cas où la valeur du coefficient de transfert de chaleur α est connue. On peut la calculer, si l'extraction de chaleur à partir des couches internes du mélange réactionnel vers les parois s'effectue par conductibilité thermique.

Le calcul respectif a été fait par Frank-Kaménetski. Le schéma et les résultats du calcul sont présentés ci-après.

L'équation de la conductibilité thermique pour le cas du régime stationnaire établi dans un récipient sphérique peut être écrite comme suit:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr} = -\frac{vq}{\lambda} \tag{IX.25}$$

La vitesse de la réaction est:

$$v = v_0 e^{-\frac{E}{RT}} = v_0 e^{-\frac{E}{R(T_0+\delta T)}} = v_0 e^{-\frac{E}{RT_0}\frac{1}{1+\delta T/T_0}}$$

où T_0 est la température des parois; $\delta T = T - T_0$.

Posons qu'en cas du régime stationnaire et au point d'inflammation $\delta T \ll T_0$. Développons en série $1/\left(1+\frac{\delta T}{T_0}\right)$, rejetons les termes comportant $\delta T/T_0$ en puissance supérieure à la première et substituons l'expression obtenue pour v dans (IX.25), nous obtenons aisément :

$$\frac{d^2T}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dT}{dr}=-\frac{v_0 q}{\lambda}e^{-\frac{E}{RT_0}}e^{\frac{E}{RT_0^2}\delta T} \qquad \text{(IX.26)}$$

Pour le développement ultérieur il est rationnel de faire appel aux variables sans dimension :

$$\xi=\frac{r}{\rho}; \quad \theta=\frac{\delta T E}{RT_0^2}$$

où ρ est le rayon du vase réactionnel.

En introduisant le paramètre sans dimension

$$\beta=\frac{v_0 q}{\lambda}\rho^2\frac{E}{RT_0^2}e^{-\frac{E}{RT_0}}$$

on met aisément (IX.26) sous la forme suivante :

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2}+\frac{2}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi}=-\beta e^{\theta} \qquad \text{(IX.27)}$$

Pour le régime thermique stationnaire (autrement dit pour $\xi=1$) sur les parois du vase réactionnel $\theta=0$. En outre, θ doit être une fonction continue des coordonnées à la première dérivée continue dans l'ensemble du volume. Pour cette raison si $\xi=0$, au milieu du vase réactionnel $d\theta/d\xi=0$, de ce fait le régime thermique stationnaire correspond aux valeurs de β qui permettent de résoudre l'équation (IX.27) satisfaisant aux conditions initiales

$$d\theta/d\xi=0 \text{ pour } \xi=0$$
$$\theta=0 \text{ pour } \xi=1 \qquad \text{(IX.28)}$$

Si l'on cherche à trouver le domaine des valeurs de β qui admettent le régime stationnaire, il est raisonnable de procéder à la méthode suivante. Posons que θ_0 est la valeur de θ au milieu du vase réactionnel, c.-à-d. pour $\xi=0$, qui correspond à l'équation (IX.27) résolue aux conditions initiales de (IX.28). La grandeur θ_0 est la fonction de β. En vue de définir cette dépendance fonctionnelle, il est utile de faire appel à l'équation (IX.27) prise avec de nouvelles variables :

$$x=\xi\sqrt{\beta e^{\theta_0}} \quad \text{et} \quad y=\theta_0-\theta$$

Avec ces variables l'équation (IX.27) aura la forme :

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{dy}{dx}=e^{-x} \qquad \text{(IX.29)}$$

et sera intégrée aux conditions initiales : $y=0$; $dy/dx=0$ pour $x=0$. Etant donné que ni l'équation (IX.29), ni les conditions

initiales ne comportent aucun paramètre, on procède à l'intégration numérique afin d'obtenir la fonction $y(x)$ ou $x(y)$. La figure 120 représente le graphique de cette fonction.

La valeur de y prise sur les parois du vase réactionnel, c.-à-d. pour $\theta = 0$, est égale à θ_0. Pour cette raison la valeur de x prise sur les parois du vase réactionnel est égale à $x(\theta_0)$. D'autre part, conformément à la définition de x, on voit que sur les parois du vase réactionnel, c.-à-d. pour $\xi = 1$,

$$x = \sqrt{\beta e^{\theta_0}}$$

On peut alors exprimer β comme fonction

$$\beta = [x(\theta_0)]^2 e^{-\theta_0}$$

où $x(y)$ est une fonction représentée fig. 120.

La figure 121 illustre la dépendance de β envers θ_0, les calculs étant effectués à l'aide de $x(y)$. La dépendance entre ces deux gran-

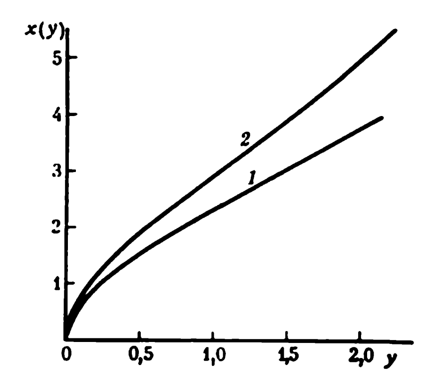


Fig. 120. Fonction $x(y)$ déduite par résolution de l'équation (IX.29) pour les vases cylindrique (*1*) et sphérique (*2*)

Fig. 121. Dépendance du paramètre β vis-à-vis de la température sans dimension θ_0 au milieu du vase, dépendance établie pour les vases cylindrique (*1*) et sphérique (*2*)

deurs fait voir que la fonction $\beta(\theta_0)$ atteint le maximum pour $\theta_0 = 1{,}62$, au point du maximum $\beta = 3{,}32$. De ce fait, pour le régime thermique stationnaire β ne peut dépasser 3,32. Donc, la condition

$$\frac{v_0 q}{\lambda} \rho^2 \frac{E}{RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}} = 3{,}32 \qquad \text{(IX.30)}$$

présente la condition d'inflammation dans le récipient sphérique.

Pour le récipient cylindrique à rayon ρ et de longueur infinie la condition d'inflammation sera obtenue par résolution analogue:

$$\frac{v_0 q}{\lambda} \rho^2 \frac{E}{RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}} = 2{,}00 \qquad \text{(IX.31)}$$

Les dépendances $x(y)$ et $\beta(\theta_0)$ pour le récipient cylindrique sont présentées fig. 120 et 121.

Les relations (IX.30) et (IX.31) permettent de calculer le point d'inflammation de différentes substances, il est à noter que généralement les résultats des calculs s'accordent bien avec les données expérimentales.

A titre d'exemple, allons considérer la décomposition en phase gazeuse de l'azométhane :

$$CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow C_2H_6+N_2$$

qui est une réaction du premier ordre, possédant une constante de vitesse

$$k=1{,}5\cdot 10^{15} e^{-\frac{51\,200}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

et ayant l'effet thermique de 43 000 cal/mole. Le coefficient de conductibilité thermique $\lambda = 1\cdot 10^{-4}$ cal/°C·cm·s. On cherche à définir le point d'inflammation de l'azométhane, renfermé dans un récipient sphérique à rayon de 3,6 cm et sous une pression de 190 mm Hg. La vitesse de la réaction est:

$$v=v_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}=1{,}5\cdot 10^{15} e^{-\frac{51\,200}{RT}} [CH_3N=NCH_3]=$$

$$=1{,}5\cdot 10^{15} e^{-\frac{51\,200}{RT}} \frac{p}{T} 1{,}66\cdot 10^{-5}=2{,}1\cdot 10^{10} e^{-\frac{51\,200}{RT}} \frac{p}{T}$$

En vertu de (IX.30)

$$\frac{2{,}1\cdot 10^{10}\cdot 190\cdot 43\,000}{10^{-4} T_0} 3{,}6^2 \frac{51\,200}{2T_0^2} e^{-\frac{51\,200}{RT_0^2}}=3{,}32$$

ou

$$\frac{2\cdot 10^{26}}{T_0^3} e^{-\frac{51\,200}{RT_0}}=1$$

En procédant à la méthode d'approximations successives, on détermine aisément que $T_0 = 625$ °K.

Si la réaction qui aboutit à l'inflammation thermique est autocatalytique, la valeur de v_0 peut croître brusquement au stade initial de la réaction. Si v_0 atteint les valeurs satisfaisant à la condition (IX.23), une explosion thermique aura lieu. Cependant les valeurs requises de v_0 peuvent être atteintes longtemps après le commencement du processus, c.-à-d. après une période prolongée d'induction. Au stade initial de la réaction autocatalytique pour un petit amorçage $[B]_0$, d'après (VI.48), l'accroissement de la concentration du produit x peut être approximativement égal à

$$x=[B]_0 e^{k[A]_0 t}$$

et la vitesse

$$v=\frac{dx}{dt}=k[A]_0[B]_0 e^{k[A]_0 t} \qquad \text{(IX.32)}$$

En écrivant k sous la forme:

$$k=k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

et en portant (IX.32) dans la condition d'inflammation (IX.23), on obtient aisément:

$$\frac{k_0 [A]_0 [B]_0 qEV}{\alpha SRT_{\text{inf}}^2} e^{-\frac{E}{RT_{\text{inf}}}} e^{k_0 [A]_0 te^{-\frac{E}{RT_{\text{inf}}}}} = 1$$

Prenons le logarithme de cette expression:

$$k_0 [A]_0 te^{-\frac{E}{RT_{\text{inf}}}} = \frac{E}{RT_{\text{inf}}} + \ln \frac{\alpha SRT_{\text{inf}}^2}{k_0 [A]_0 [B]_0 qEV}$$

ou prenons une nouvelle fois le logarithme:

$$\ln t = \frac{E}{R} \frac{1}{T_{\text{inf}}} - \ln k_0 [A]_0 + \ln \left(\frac{E}{RT_{\text{inf}}} + \ln \frac{\alpha SRT_{\text{inf}}^2}{k_0 [A]_0 [B]_0 qEV} \right) \quad \text{(IX.33)}$$

La grandeur t est le temps au cours duquel est atteinte la vitesse assurant l'inflammation thermique, c.-à-d. la période d'induction

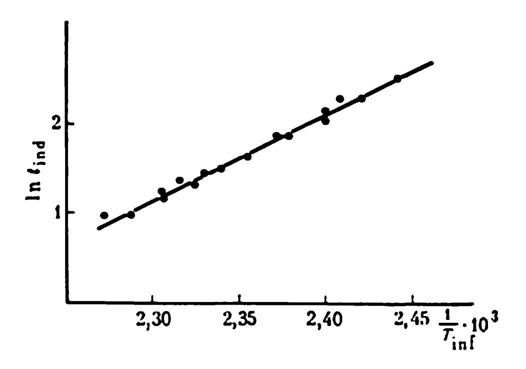


Fig. 122. Dépendance de la période d'induction t_{ind} de l'explosion thermique du tétryle vis-à-vis de la température, en coordonnées ln t_{ind}, $1/T_{\text{inf}}$ (selon Abramov, Doubovitzki et Merjanov)

de l'inflammation thermique. En négligeant la dépendance du second terme vis-à-vis de la température, cette relation s'écrit alors

$$t_{\text{ind}} = \frac{0{,}434E}{R} \frac{1}{T_{\text{inf}}} + A$$

La figure 122 représente la dépendance de la période d'induction de l'explosion thermique du tétryle

$O_2N-C_6H_2(NO_2)_2-N(NO_2)CH_3$

vis-à-vis de la température d'inflammation. La relation (IX.33) met en évidence la dépendance linéaire de ln t_{ind} vis-à-vis de $1/T_{\text{inf}}$.

BIBLIOGRAPHIE CHOISIE

Chapitre premier

M. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН. Строение и физические свойства молекул (Structure et propriétés physiques des molécules). М.-Л., Изд-во АН СССР, 1955.

В. Н. КОНДРАТЬЕВ. Структура атомов и молекул (Structure des atomes et molécules). М., Физматгиз, 1959.

C. A. COULSON. Valence. Oxford, Clarendon Press, 1952.

H. B. GRAY. Electrons and chemical fonding. New York, 1965.

J. N. MURRELL, S.F.A. KETTLE and J. M. TEDDER. Valence theory. London, Willey, 1965.

А. Л. БУЧАЧЕНКО. Стабильные радикалы (Radicaux stables). М., Изд-во АН СССР, 1963.

Л. А. БЛЮМЕНФЕЛЬД, В. В. ВОЕВОДСКИЙ, А. Г. СЕМЕНОВ. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии (Applications de la résonance paramagnétique électronique en chimie). Новосибирск, Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1962.

D. J. E. INGRAM. Free radicals as studied by electron spin resonance. London, 1958.

В. И. ВЕДЕНЕЕВ, Л. В. ГУРВИЧ, В. Н. КОНДРАТЬЕВ, В. А. МЕДВЕДЕВ, Е. Л. ФРАНКЕВИЧ. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник) (Energies de rupture des liaisons chimiques. Potentiels d'ionisation et affinité électronique (aide-mémoire)). Изд-во АН СССР, 1962.

И. Б. БЕРСУКЕР. Строение и свойства координационных соединений (Structure et propriétés des composés de coordination). М., « Химия », 1971.

Chapitre III

В. Н. КОНДРАТЬЕВ, Е. Е. НИКИТИН. Кинетика и механизм газовых реакций (Cinétique et mécanisme des réactions gazeuses). М., « Наука », 1974.

S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING. The theory of rate processes. New York-London, McGraw-Hill, 1941.

S. W. BENSON. The fondations of chemical kinetics. New York, McGraw-Hill, 1960.

S. W. BENSON. Thermochemical kinetics. New York, Willey, 1968.

E. E. НИКИТИН. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах (Théorie des phénomènes élémentaires atomiques et moléculaires intervenant dans les gaz). М., « Химия », 1970.

В. В. ВОЕВОДСКИЙ. Физика и химия элементарных химических процессов (Physique et chimie des réactions élémentaires). М., « Наука », 1969.

В. Н. КОНДРАТЬЕВ. Константы скорости газофазных реакций (Constantes de vitesse des réactions intervenant en phase gazeuse). М., « Наука », 1970.

Е. Т. ДЕНИСОВ. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций (Constantes de vitesse des réactions homolytiques intervenant en phase liquide). М., « Наука », 1971.

R. B. WOODWARD and R. HOFFMANN. The conservation of orbital symetry, 1970.

K. F. REID. Properties and reactions of bonds in organic molecules. London, Weinheim, 1968.

C. K. INGOLD. Structure and mechanism in organic chemistry. London, Bell, 1953.

H. BECKER. Einführung in die Electronentheorie organisch-chemischer Reactionen. Berlin, 1964.

C. H. LANGFORD and H. B. GRAY. Ligand substitution processes. New York-Amsterdam, Benjamin, 1965.

А. Н. ТЕРЕНИН. Фотохимия молекул красителей и родственных органических соединений (Photochimie des molécules de colorants et de composés organiques apparentés). Л., « Наука », 1967.

N. J. TURRO. Molecular photochemistry. New York, 1965.

J. G. CALVERT and J. A. PITTS. Photochemistry. New York, 1966.

E. AMIS. Solvent effects on reaction rates and mechanisms. New York, 1966.

Ю. А. ЖДАНОВ, В. И. МИНКИН. Корреляционный анализ в органической химии (Dosage corrélatif en chimie organique). Изд-во Ростовского ун-та, 1966.

В. А. ПАЛЬМ. Основы количественной теории органических реакций (Principes de la théorie quantitative des réactions en chimie organique). М.-Л., « Химия », 1967.

Chapitre VI

А. И. ШАТЕНШТЕЙН. Теория кислот и оснований (Théorie des acides et des bases). М.-Л., Госхимиздат, 1949.

K. J. LAIDLER. Chemical kinetics. New York, McGraw-Hill, 1950.

P. C. ASHMORE. Catalysis and inhibition of chemical reactions. London. 1963.

В. А. ЯКОВЛЕВ. Кинетика ферментативного катализа (Cinétique de la catalyse enzymatique). М., « Наука », 1965.

M. DIXON and E. WEBB. Enzymes. London, 1958.

Chapitre VII

Н. Н. СЕМЕНОВ. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (Certains problèmes de la cinétique chimique et de l'aptitude réactionnelle). М., Изд-во АН СССР, 1958.

Н. Н. СЕМЕНОВ. Цепные реакции (Réactions en chaîne). Л., ОНТИ, 1934.

А. Б. НАЛБАНДЯН, В. В. ВОЕВОДСКИЙ. Механизм окисления и горения водорода (Mécanisme de l'oxydation et de la combustion de l'hydrogène). М.-Л., Изд-во АН СССР, 1950.

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, Е. Т. ДЕНИСОВ, З. К. МАЙЗУС. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе (Réactions en chaîne d'oxydation d'hydrocarbures en phase liquide). М., « Наука », 1965.

W. A. WATERS. Mechanisms of oxidation of organic compounds. London, 1962.

В. Я. ШТЕРН. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе (Mécanisme de l'oxydation d'hydrocarbures en phase gazeuse). М., Изд-во АН СССР, 1960.

И. В. БЕРЕЗИН, Е. Т. ДЕНИСОВ, Н. М. ЭМАНУЭЛЬ. Окисление циклогексана (Oxydation du cyclohexane). М., Изд-во МГУ, 1962.

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ, Ю. Н. ЛЯСКОВСКАЯ. Торможение процессов окисления пищевых жиров (Inhibition des réactions d'oxydation des grasses alimentaires). М., Пищепромиздат, 1961.

В. Я. ШЛЯПИНТОХ и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов (Méthodes d'étude par chimioluminescence des réactions chimiques lentes). М., « Наука », 1966.

Chapitre VIII

F. W. BILLMEYER. Textbook of polymer chemistry. New York, 1957.

Х. С. БАГДАСАРЬЯН. Теория радикальной полимеризации (Théorie de la polymérisation radicalaire). М.-Л., « Наука », 1966.

Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул (Cinétique et mécanisme de formation et de transformations des macromolécules). Под ред. В. А. КАРГИНА. М.-Л., « Наука », 1968.

N. GRASSIE. Chemistry by high polymer degradation processes. London, 1956.

С. Е. БРЕСЛЕР и Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ. Физика и химия макромолекул (Physique et chimie des macromolécules). М.-Л., « Наука », 1965.

Chapitre IX

Н. Н. СЕМЕНОВ. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (Certains problèmes de la cinétique chimique et de l'aptitude réactionnelle). М., Изд-во АН СССР, 1958.

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ. Диффузия и теплопередача в химической кинетике (Diffusion et transfert de chaleur dans la cinétique chimique). Изд. 2-е. М., « Наука », 1967.

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ, П. Я. САДОВНИКОВ, Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ. Окисление азота при горении (Oxydation de l'azote par combustion). М.-Л., Изд-во АН СССР, 1947.

INDEX

Facteur(s)

TABLE DES MATIÈRES

A NOS LECTEURS

Les Editions Mir vous seraient très reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa présentation, ainsi que toute autre suggestion.

Notre adresse:
2, Pervi Rijski péréoulok,
Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

Imprimé en Union Soviétique